ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SIXIÈME SÉRIE.

1890.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. BERTHELOT, PASTEUR, FRIEDEL,
BECQUEREL, MASCART.

SIXIÈME SÉRIE. — TOME XX.

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain
(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1890

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES THERMIQUES SUR LES CAMPHRES NITRÉS ISOMÉRIQUES ET SUR LE CAMPHRE CYANÉ;

PAR MM. BERTHELOT ET P. PETIT.

L'étude du camphre et de ses fonctions multiples a de tous temps préoccupé les chimistes. L'un de nous, en même temps qu'il en réalisait la synthèse au moyen du camphène (1) et qu'il en définissait la fonction aldéhydique, a montré (2) que le camphre était le type d'une classe spéciale d'aldéhydes, caractérisés par la propriété de fixer : soit les éléments de l'eau, en se changeant en acides, soit une dose d'oxygène triple de celle des aldéhydes ordinaires, en donnant naissance à des acides bibasiques, à aptitudes spéciales; et il a établi, par la découverte des actions réductrices de l'acide iodhydrique (3), par celles des combinaisons directes du potassium avec les carbures d'hy-

(1) *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. I, p. 155. — Ce Recueil, 4e série, t. XIX, p. 427 : *Sur la formation des aldéhydes par l'oxydation des carbures d'hydrogène.*

(2) Ce Recueil, 5e série, t. VI, p. 460. — *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XI, p. 111. Ce type nouveau est désigné dans le Mémoire cité ici sous le nom de *Carbonyles*, qui a donné lieu à quelque confusion dans la nomenclature. Depuis MM. Berthelot et Jungfleisch ont adopté la dénomination plus spéciale de *Camphres*, pour cette classe d'aldéhydes.

(3) Ce Recueil, 4e série, t. XXX, p. 524, et surtout *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XI, p. 98 à 105.

drogène, tels que le cymène [1], etc., la double relation du camphre et de la série camphénique : d'une part, avec le groupe diamylénique, dérivé de la série grasse ; et, d'autre part, avec le groupe cyménique, dérivé de la série aromatique [2]. La série camphénique forme le passage entre la série grasse et la série aromatique, et ses formules rationnelles peuvent être rattachées à volonté à celles des noyaux de l'une ou de l'autre série, suivant les analogies que l'on veut manifester.

Ces doubles relations et le caractère propre des dérivés camphéniques se retrouvent dans les nombreux composés découverts dans ces dernières années, spécialement par l'effet des travaux remarquables de MM. Haller et Cazeneuve. Il nous a semblé qu'il était intéressant d'en rechercher la signification thermochimique, surtout en ce qui touche les composés nitrés isomériques, composés dont la fonction se rattache d'un côté aux éthers nitriques de la série grasse proprement dite ; et de l'autre, aux phénols nitrés de la série aromatique : ce point va être éclairci d'abord. Quant au camphre cyané et à ses dérivés, leur histoire forme aujourd'hui tout un Chapitre de la Chimie organique : nous nous bornerons à l'étude de sa chaleur de formation et à sa réaction sur les alcalis.

I. — Camphres nitrés : $C^{20}H^{15}AzO^{6}$.

Il existe plusieurs isomères de cette formule, constitués en vertu d'une même équation génératrice

$$C^{20}H^{16}O^{2} + AzO^{6}H - H^{2}O^{2} :$$

deux surtout ont été étudiés d'une manière approfondie

---

(1) Ce Recueil, 4e série, t. XII, p. 155.

(2) *Traité élémentaire de Chimie organique*, depuis la première édition ; dans la 3e édition, t. I, p. 201.

par M. Cazeneuve [1], qui attribue à l'un d'eux la fonction phénolique : ce dernier corps pourrait aussi être rapproché du nitréthane et des dérivés nitrés de la série grasse. Tous deux possèdent d'ailleurs des propriétés acides. M. Cazeneuve a eu l'obligeance de mettre 12^{gr} à 15^{gr} de chacune de ces substances à notre disposition; nous lui exprimons toute notre reconnaissance. Nous en avons déterminé la chaleur de combustion, la chaleur de formation, la chaleur dégagée par la réaction des alcalis et diverses autres propriétés.

Commençons par le *camphre nitré* dit α :

$$C^{20}H^{15}(AzO^4)O^2.$$

Deux combustions dans la bombe calorimétrique ont fourni

$0^{gr},5992$ de matière :	$4167^{cal},4$,	soit pour 1^{gr} :	6955^{cal},
$0^{gr},7786$ »	5418^{cal},	»	6959^{cal};

moyenne pour 1 gramme : 6957^{cal}.

Chaleur de combustion. — Cela fait pour 1 molécule

$$C^{20}H^{15}AzO^6 = 197^{gr};$$

$1370^{Cal},5$ à volume constant;
$1371^{Cal},4$ à pression constante.

Chaleur de formation. — On en déduit la chaleur de formation depuis les éléments :

$$C^{20}(\text{diam.}) + H^{15} + Az + O^6 = C^{20}H^{15}AzO^6 \text{ solide.} + 89^{Cal},1.$$

Formation par le camphre :

$$C^{20}H^{16}O^2 \text{ sol.} + AzO^6H \text{ liq.} = C^{20}H^{15}O^6 \text{ sol.} + H^2O^2 \text{ liquide}$$

dégage [2]

$$+ 7^{Cal},3.$$

---

[1] *Bulletin de la Société chimique,* 2e série, t. XLVII, p. 920, 1887; t. XLIX, p. 9 et 417, 1888.

[2] En admettant la chaleur de combustion du camphre solide, d'après M. Louguinine.

Ce nombre est précisément de l'ordre de grandeur de la chaleur de formation des éthers nitriques : soit $+ 6^{Cal},2$ pour l'éther nitrique ordinaire, $+ 4^{Cal},7 \times 3$ pour la nitroglycérine, etc. (1). Il fait prévoir l'aptitude explosive dans le composé, l'acide azotique qui a concouru à la former ayant conservé presque entièrement son énergie.

Détonation. — En fait, nous avons trouvé que le camphre nitré α, projeté en gouttelettes très fines dans le fond d'un tube de verre chauffé au rouge préalablement, détone aussitôt. Sa vapeur surchauffée détone également.

Chaleur de neutralisation. — Le camphre nitré α, broyé avec une solution de soude étendue, se dissout intégralement; mais il nous a fallu une dose d'alcali supérieure à 1 équivalent pour arriver à ce résultat.

Voici le détail de l'expérience :

$1^{gr},97$ de camphre nitré, mis en présence de 300^{cc} d'eau distillée, à la température de 23°, ont donné lieu à un très léger abaissement de température : abaissement réel, mais trop faible pour permettre aucun calcul rigoureux.

Une proportion de soude étendue ($NaO = 30^{lit}$), strictement équivalente, étant ajoutée au système, a dégagé $+ 5^{Cal},8$. Mais la solution n'était pas complète. Elle l'est devenue par l'addition d'un excès notable d'alcali, et la totalité de la chaleur dégagée a été trouvée alors égale à

$$C^{20}H^{15}(AzO^4)^2O^2 \text{ solide} + NaO \text{ étendue} : + 7^{Cal},46, \text{ à } 23^\circ.$$

Dans une autre expérience, on a dissous directement le camphre nitré dans un excès de soude employé du premier coup, et l'on a obtenu exactement le même chiffre.

Ce chiffre, $+ 7^{Cal},46$, obtenu avec le corps cristallisé, peut être décomposé en deux parties, savoir la chaleur de dissolution du camphre nitré dans l'eau pure : $- D$; et la

(1) *Voir* mon *Traité sur la force des matières explosives*, 3e édition, t. II, p. 20.

chaleur de neutralisation proprement dite de ce composé par la soude : + N.

On a donc : $+7^{Cal},46 = N - D$.

Mais il n'a pas été possible d'obtenir séparément l'une ou l'autre de ces valeurs, à cause de la solubilité excessivement faible du camphre nitré α dans l'eau pure. Nous n'avons pas réussi, en effet, à en dissoudre plus de $0^{gr},16$ par litre d'eau pure, à 22° ; ce poids étant déterminé par un essai alcalimétrique exécuté avec de l'eau de chaux. Il est trop petit pour permettre des mesures calorimétriques.

Venons au second isomère, dit *nitrocamphre phénol*. Ce corps forme, d'après M. Cazeneuve, un hydrate

$$C^{20}H^{15}AzO^{6}, H^{2}O^{2},$$

qui perd son eau sur l'acide sulfurique, à la température ordinaire. Nous avons vérifié ces résultats.

Deux combustions dans la bombe calorimétrique opérées sur l'hydrate ont fourni

$0^{gr},8045$	4984^{cal}	soit pour 1^{gr}	6206^{cal}
$0^{gr},6192$	$3842^{cal},8$	soit pour 1^{gr}	$6195^{cal},4$

La moyenne pour 1 gramme d'hydrate est $6200^{cal},7$.

Chaleur de combustion de l'hydrate. — Cela fait pour 1 molécule ($C^{20}H^{15}AzO^{6}$, $H^{2}O^{2} = 215^{gr}$) :

$1332^{Cal},8$ à volume constant ;

$1334^{Cal},3$ à pression constante.

Chaleur de formation de l'hydrate. — On en déduit la chaleur de formation depuis les éléments

$$C^{20}(\text{diam.}) + H^{17} + Az + O^{8} = C^{20}H^{17}AzO^{8} \text{ solide} : +195^{Cal},2.$$

Chaleur de dissolution. — Pour déduire de ce nombre la chaleur de formation du corps anhydre, on a mesuré la chaleur de dissolution de l'hydrate et celle du corps anhydre, séparément, ce qui a fourni les résultats suivants :

Hydrate. — $2^{gr},15$ de l'hydrate + 300^{cc} eau, à 23° (deux essais).

Pour 1 molécule d'hydrate..... $-2^{Cal},76$

Corps anhydre. — On a obtenu, d'autre part, avec le corps anhydre, en opérant sur $4^{gr},518$, mis en présence de 300^{cc} d'eau, à 22° (deux essais).

Pour 1 molécule anhydre..... $-1^{Cal},80$

Chaleur d'hydratation. — On conclut de ce nombre *la chaleur d'hydratation* du composé :

$$C^{20}H^{15}AzO^6 + H^2O^2 \text{ liq.} = C^{20}H^{15}AzO^6, H^2O^2, \text{ dégage : } +0^{Cal},96.$$

Chaleur de combustion et de formation du corps anhydre. — On déduit des données précédentes :

Chaleur de combustion de 1 molécule de cet isomère anhydre (197^{gr}) :

$1333^{Cal},8$ à volume constant ;

$1335^{Cal},3$ à pression constante.

Chaleur de formation :

$$C^{30}(\text{diam.}) + H^{15} + Az + O^6 = C^{20}H^{15}AzO^6 : +135^{Cal},2.$$

Formation par le camphre :

$$C^{20}H^{16}O^2 \text{ solide} + AzO^6H \text{ liquide}$$
$$= C^{20}H^{15}AzO^6 \text{ solide} + H^2O^2 \text{ liquide} : +43^{Cal},4.$$

Ce nombre est fort supérieur à la chaleur de formation de l'autre isomère par les mêmes composants ($+7^{Cal},3$), et il se rapproche au contraire de la chaleur de formation des dérivés nitrés aromatiques, laquelle est voisine de 36^{Cal} à 38^{Cal} (1).

Il existe donc entre les deux camphres nitrés isomères

(1) *Voir* mon *Traité sur la force des matières explosives*, 3e édition, t. II, p. 17-21.

la même différence qu'entre un corps nitré et un éther nitrique, ou un corps de fonction analogue : ce qui confirme les rapprochements proposés par M. Cazeneuve.

Caractères explosifs. — Il en résulte encore que le camphre nitré-phénol doit être moins explosif que son isomère. C'est, en effet, ce que l'expérience vérifie. Projeté en gouttelettes, dans un tube de verre chauffé au rouge, il se détruit en se carbonisant, mais sans détoner. De même pour sa vapeur surchauffée.

Chaleur de neutralisation. — Si à une solution aqueuse du camphre phénol-nitré, renfermant $4^{gr},518$ du corps anhydre dans 300^{cc} d'eau, vers 22°, on ajoute une solution alcaline étendue ($NaO = 4^{lit}$), à dose exactement équivalente, on trouve (deux essais concordants) qu'il se dégage, par molécule : $+ 12^{Cal},7$.

Ce chiffre est comparable à la chaleur de formation des acétates, benzoates, etc.

En outre, l'addition d'un excès d'alcali ne donne pas lieu à un nouveau dégagement de chaleur.

Le camphre-phénol nitré se comporte donc sous ce double rapport comme le trinitro-phénol; c'est un acide bien caractérisé.

Si on veut en comparer la chaleur de neutralisation avec celle de son isomère, on ne peut le faire pour les deux composés dissous, en raison de la faible solubilité du camphre nitré α. Mais à l'état solide la comparaison est possible, et l'on trouve, d'après les données ci-dessus :

Camphre nitré α.....	$+ 7^{Cal},46$
Camphre nitré-phénol.....	$+ 10^{Cal},9$

Ce dernier paraît donc un acide plus énergique.

II. — Camphre cyané : $C^{20}H^{15}CyO^2$.

Ce corps nous a été obligeamment donné par M. Haller.

On a trouvé :

Chaleur de combustion dans la bombe calorimétrique, 3 essais.

		Soit pour 1gr
gr	cal	cal
0,7496	6327,3	8441,3
0,6280	5302,5	8443,4
0,4789	4044,8	8451,2

Moyenne pour 1 gramme : $8445^{cal},3$.

Soit pour 1 molécule : ($C^{22}H^{15}AzO^2 = 177^{gr}$) :

$1494^{Cal},8$ à pression constante;

$1496^{Cal},3$ à volume constant.

Formation depuis les éléments :

$C^{22}(\text{diam.}) + H^{15} + Az + O^2 = C^{22}H^{15}AzO^2$ solide.... $+58^{Cal},5$

Nous avons mesuré la *chaleur de neutralisation*, en opérant sur $3^{gr},54$ de camphre cyané.

Ce corps, traité par une solution étendue de soude,

$(NaO = 16^{lit})$,

à équivalents égaux, ne se dissout qu'incomplètement.

Mais un excès d'alcali étendu, ($2\frac{1}{2}NaO$), le dissout entièrement, à 23°, avec absorption de $-1^{Cal},24$.

Le phénomène thermique est ici la différence entre la dissolution et la neutralisation : N — D, quantités que l'on ne connaît pas séparément. Cependant on peut induire du chiffre observé que N doit être peu considérable; car cette quantité positive n'a pas suffi pour balancer l'absorption de chaleur attribuable à la dissolution. Le camphre cyané ne saurait donc être comparé qu'à un acide faible, comme l'acide cyanhydrique lui-même d'ailleurs.

SUR LA CHALEUR ANIMALE ET SUR LES CHALEURS DE FORMATION ET DE COMBUSTION DE L'URÉE;

PAR MM. BERTHELOT ET P. PETIT.

Parmi les applications de la Thermochimie, l'une des plus importantes sans contredit est l'étude de la chaleur animale. A l'origine, Lavoisier, après avoir découvert qu'elle résulte de la fixation de l'oxygène pendant la respiration, avec élimination d'acide carbonique, supposa que la chaleur produite par les animaux, aussi bien que par la plupart des composés chimiques ordinaires, était proportionnelle à l'oxygène consommé; négligeant le rôle propre du corps qui s'unissait avec l'oxygène. Plus tard, on admit que la chaleur animale était proportionnelle non à l'oxygène, mais au produit de la combustion qui a lieu dans le corps des animaux, c'est-à-dire au poids de l'acide carbonique et de l'eau produits, à celui du premier principalement. On ne se rendait alors que confusément compte du caractère spécial des réactions qui produisent la chaleur dans le corps humain : le rôle thermique des phénomènes d'hydratation et de déshydratation en particulier n'a été mis en évidence que par mes recherches sur les composés éthérés, sur les composés amidés, et particulièrement sur les nitriles, lesquels renferment des excès d'énergie considérables et susceptibles de reparaître sous forme de chaleur, par simple fixation d'eau.

J'ai développé également, en 1865 [1], les règles exactes et non formulées jusque-là, en vertu desquelles doit être évaluée la chaleur animale, suivant qu'il s'agit d'oxydations totales ou d'oxydations incomplètes, d'oxydations

---

[1] Ce Recueil, 4e série, t. VI, p. 442.

directes ou d'oxydations indirectes, d'hydratations ou de dédoublements enfin, toutes réactions accomplies sur des composés dont la formation depuis les éléments a déjà consommé ou emmagasiné une certaine énergie (1). J'ai donné en même temps les principes, précédemment ignorés, en vertu desquels on évalue la chaleur de formation des composés organiques à l'aide de leurs chaleurs de combustion (2). Les principes des anciens procédés de calcul de la chaleur animale ont été ainsi complètement transformés.

Mais, pour pouvoir appliquer aux faits observés ces règles et ces calculs et pour définir avec rigueur et dans le détail la production de la chaleur animale, il faut connaître la chaleur individuelle de formation et de combustion de chacun des composés qui interviennent dans l'alimentation, aussi bien que celle de chacun des produits rejetés au dehors par diverses voies. C'est en vue de cette œuvre que j'ai déterminé depuis vingt ans et fait déterminer par mes élèves la chaleur de combustion de très nombreux composés organiques. Cette œuvre a été commencée autrefois par Favre et Silbermann, qui n'en avaient pas vu d'ailleurs l'application au calcul même des chaleurs de formation depuis les éléments ; elle se poursuit aujourd'hui de divers côtés et dans différents pays, par les méthodes nouvelles et plus précises que comporte l'emploi de la bombe calorimétrique. Les conséquences générales et particulières que l'on en tire pour l'étude des réactions chimiques présentent un intérêt particulier lorsqu'elles ont pour objet de définir la production de la chaleur animale, avec une rigueur que les physiologistes, faute de données convenables, n'ont pas jusqu'ici ni réussi à atteindre, ni même cherché à poursuivre.

---

(1) Ce sujet est exposé avec plus de détail dans mon *Essai de Mécanique chimique,* t. I, p. 89.

(2) Ce Recueil, 4e série, t. VI, p. 329.

L'étude de l'urée offre à cet égard un intérêt exceptionnel. En effet, l'urée est, après l'acide carbonique, la principale forme sous laquelle le carbone est éliminé en dehors de l'économie. Pour l'azote, c'est même la forme fondamentale d'élimination. Il est donc fort intéressant de savoir à quelle quantité de chaleur développée répond la production de l'urée dans les organes : cette quantité dépendant à la fois de la chaleur de formation de l'urée et de celle des principes qui l'engendrent. Tel est le premier problème que nous nous sommes proposé de résoudre, aucune combustion directe de l'urée par l'oxygène libre n'ayant été mesurée jusqu'ici.

L'urée employée a été séchée d'abord à 100°. Dans cet état, un dosage d'azote, par la méthode de Dumas, a fourni, en centièmes :

Azote	46,8
Calcul	46,7

Le produit était donc pur, comme l'examen de ses propriétés générales permettait d'ailleurs de l'affirmer.

La *combustion de l'urée* a lieu facilement dans la bombe calorimétrique, sans donner lieu à aucune complication. Trois combustions exécutées sur $1^{gr},039$; $0^{gr},7968$; $0^{gr},9301$ respectivement, ont fourni, pour 1^{gr} d'urée :

	cal
	2526,5
	2533,8
	2530,1
Moyenne	$2530^{cal},1$

On en conclut que la réaction rapportée aux poids moléculaires :

$$C^2H^4Az^2O^2(60^{gr}) + O^6$$
$$= C^2O^4 \text{ gaz} + Az^2 \text{ gaz} + 2H^2O^2 \text{ liquide, dégage}$$
$$+151^{Cal},8 \text{ à volume constant ;}$$
$$+151,5 \text{ à pression constante.}$$

Nous avons essayé de contrôler ce chiffre, en oxydant l'urée par le brome, dans un milieu alcalin : soit en opérant avec l'urée introduite dans une solution d'hypobromite préparée à l'avance : soit en ajoutant le brome à un mélange de soude et d'urée, dissoutes à l'avance et mélangées. On a opéré, en outre, dans chacun de ces deux cas, tantôt avec un excès d'hypobromite, tantôt avec un excès d'urée. Quelle qu'ait été la marche suivie, nous avons trouvé que l'oxydation n'est jamais complète; les nombres obtenus, tant dans le dosage volumétrique de l'azote à froid que dans les mesures calorimétriques, ont fourni des valeurs trop faibles et des écarts de 4 à 10 centièmes avec la valeur théorique; aussi croyons-nous inutile de donner le détail de ces essais.

Quoi qu'il en soit, on déduit des données ci-dessus, qui sont tout à fait rigoureuses :

La *chaleur de formation de l'urée*. Nous en tirons en effet

$$C^2 + H^4 + Az^2 + O^2 = C^2H^2Az^2O^2 \text{ solide} \ldots + 80^{Cal},8$$

La *chaleur de dissolution moléculaire* de l'urée, vers 11°, en opérant sur $6^{gr},00$ d'urée et 400^{cc} d'eau (deux essais concordants), a été trouvée : $-3^{Cal},58$.

La *chaleur de formation de l'urée dissoute*, dans l'eau ou dans l'urine, est donc, d'après cette donnée : $+77^{Cal},2$.

La *chaleur de combustion de l'urée dissoute* s'en déduit également :

$$C^2H^4Az^2O^2 \text{ dissoute} + O^6 \text{ gaz}$$
$$= C^2O^4 \text{ dissoute} + Az^2 \text{ gaz} + 2H^2O^2 \ldots + 153^{Cal},5$$

On en déduit encore les données suivantes, relatives à diverses réactions intéressantes, qui concernent la for-

mation de l'urée envisagée comme amide carbonique :

$$C^2O^4 \text{ gaz} + 2\,AzH^3 \text{ gaz} = C^2H^4Az^2O^2 \text{ solide} + H^2O^2 \text{ liquide} \ldots\ldots + 31^{Cal},1$$

$$C^2O^4 \text{ dissous} + 2\,AzH^3 \text{ dissoute} = C^2H^4Az^2O^2 \text{ dissoute} + H^2O^2 \ldots\ldots\ldots + 4^{Cal},3$$

Supposons maintenant l'acide carbonique et l'ammoniaque combinés au préalable, sous la forme de carbonate d'ammoniaque dissous. D'après les expériences de l'un de nous, cette combinaison dégage, suivant la dilution et le degré inégal de dissociation du sel (¹) : de $+10^{Cal},7$ à $12^{Cal},3$.

Dès lors la formation de l'urée au moyen du carbonate d'ammoniaque dissous deviendrait endothermique, précisément comme celle des amides en général. Elle absorberait de $-6^{Cal},4$ à $-8^{Cal},0$: ce qui explique pourquoi elle n'a pas lieu directement.

Au contraire, la transformation de l'urée en carbonate d'ammoniaque dissous dégagerait $+6^{Cal},4$ à $+8^{Cal},0$: conformément à ce qui arrive d'ordinaire pour l'hydratation des amides et des éthers.

On s'explique dès lors comment cette transformation a lieu si aisément, sous l'influence de ferments spéciaux, en donnant lieu :

Soit à la fermentation ammoniacale, en dehors de l'économie;

Soit à l'urémie, dans l'être vivant.

Dans le cas où cette métamorphose serait localisée au sein d'un organe particulier, le rein ou la vessie par exemple, elle serait susceptible d'y développer une température exceptionnelle.

La chaleur qui répond à la transformation isomérique du cyanate d'ammoniaque en urée peut être également évaluée d'après les analogies. En effet, la substitution de

(¹) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 232.

K à $Az + H^4$ dans les sels solides répond à un dégagement de chaleur presque constant, comme il arrive d'ailleurs pour la plupart des substitutions métalliques : je ne dis pas seulement pour l'état dissous, où le fait a été établi par Andrews et par Favre et Silbermann ; mais je parle ici de l'état solide pour lequel j'ai montré que cette relation se vérifie d'ordinaire, lorsqu'on compare les sels anhydres solubles, ou les hydrates correspondants, des sels des métaux. Dans le cas actuel, la valeur moyenne (tirée de la comparaison des chlorures, bromures, iodures, azotates, perchlorates, sulfates, sulfites, acétates, oxalates, bicarbonates de potassium et d'ammonium) [1], est égale à $+ 28^{Cal},7$. La même différence de $28^{Cal},7$ existe précisément aussi entre les sulfocyanates de potassium et d'ammonium, sels congénères des cyanates.

En appliquant ce chiffre au cyanate de potasse, dont la formation dégage $+ 102^{Cal},0$, on en déduit, pour la formation du cyanate d'ammoniaque

$$C^2 + Az^2 + H^4 + O^2 = C^2AzHO^2, AzH^3$$

par ses éléments : $+ 73^{Cal},7$.

Par conséquent, la transformation de ce sel en urée dégagera environ :

$$C^2AzHO^2, AzH^3 \text{ solide} = C^2H^4Az^2O^2 \text{ urée solide} : + 7^{Cal},1$$

et les corps dissous doivent donner lieu à une différence du même ordre de grandeur. Cette valeur positive considérable explique la facilité avec laquelle s'effectue cette métamorphose. Elle est exothermique, de même que la fermentation ammoniacale de l'urée et conformément au principe du travail maximum.

Le rôle de l'urée, dans les phénomènes d'oxydation accomplis au sein de l'économie, peut également être ap-

---

[1] *Voir* en particulier les nombres de mes Tableaux dans l'*Annuaire du Bureau des Longitudes* pour 1888.

précié d'après les données que nous venons de déterminer. Il en résulte, en effet, que l'oxydation totale de l'urée dégagerait une quantité de chaleur inférieure de $11^{Cal},8$ à celle de ses éléments combustibles supposés libres :

Soit $151^{Cal},5$; au lieu de $163^{Cal},3$.

Ce chiffre ne s'écarte pas beaucoup de la valeur moyenne, 155^{Cal}, attribuable d'ordinaire à la différence C^2H^2 de corps homologues. Elle l'emporterait, au contraire, de $+47^{Cal},2$ sur la chaleur de combustion du carbone renfermé dans l'urée.

Ces évaluations ne sont d'ailleurs applicables qu'aux réactions exceptionnelles qui donnent naissance à l'azote libre, au sein de l'intestin, et aussi peut-être, — car la chose est contestée, — dans la respiration : ces cas sont les seuls où il puisse être question de la combustion totale de l'urée dans l'économie.

En général, l'urée est rejetée au dehors en nature : c'est même la forme principale sous laquelle l'azote sort de l'organisme. De là, deux conséquences :

L'une relative à la combustion des principes azotés, dont l'azote dérive en principe de l'ammoniaque, et qui conservent la majeure partie de l'énergie correspondante dans leur constitution ;

L'autre relative, au contraire, à la combustion du carbone organique, avec production d'acide carbonique, combustion dont l'urée représente l'une des formes. A ce dernier point de vue, la production de l'urée répond au développement de deux à trois centièmes de la chaleur animale dans le corps humain ; quantité jusqu'ici non calculable et méconnue, mais qu'il conviendra d'ajouter désormais dans les évaluations physiologiques à celle qui répond à l'acide carbonique exhalé dans le poumon.

Au contraire, le fait même de l'apparition de l'urée montre que l'ammoniaque, ou plus exactement l'azote amidé, qui a concouru à constituer les principes immé-

diats des êtres vivants, est brûlée bien plus difficilement que leur carbone et leur hydrogène. Tandis que ces derniers éléments sont rejetés incessamment au dehors, sous forme d'eau, d'acide carbonique et d'amide carbonique (urée), par suite de la réaction de l'oxygène sur les tissus organisés; l'azote au contraire, chez les animaux [1], n'est éliminé à l'état libre, nous le répétons, que dans des conditions spéciales, et principalement au sein de l'intestin. Il ne s'oxyde même pas dans le sein des combinaisons où il est engagé, telles que l'urée; car il est susceptible de reparaître, par suite des fermentations hydratantes, sous la forme d'ammoniaque. L'azote combiné, introduit par les aliments, traverse ainsi l'organisme, en conservant à peu près toute son énergie calorifique; par opposition à ce qui arrive pour le carbone et l'hydrogène de ces mêmes aliments. Ce sont là des circonstances qui caractérisent le rôle et l'élimination de l'azote et de l'urée dans l'économie humaine.

SUR LES DIFFÉRENTS ÉTATS DES CARBONES-GRAPHITES ET SUR LES DÉRIVÉS CHIMIQUES QUI LEUR CORRESPONDENT;

PAR MM. BERTHELOT ET PETIT.

L'étude de l'isomérie dans les corps simples, autrement dite *allotropie*, est l'une des recherches qui font pénétrer

[1] L'azote s'oxyde au contraire dans les matières organiques qui constituent la terre végétale, et même dans les tissus de certains végétaux, tels que les Amarantes, sous l'influence des ferments spéciaux de la nitrification. Les organismes végétaux, microbiens ou autres, conservent à cet égard leur aptitude supérieure à développer des phénomènes synthétiques et des évolutions plus profondes que les organismes animaux.

le plus avant dans la constitution de la matière et dans celle des éléments chimiques; celle des isomères du carbone est particulièrement intéressante. En examinant les états multiples du carbone, l'un de nous a cherché à les expliquer, en général et en particulier, par les condensations polymériques du véritable élément désigné sous ce nom, lequel n'a point d'existence permanente à l'état libre de molécule simple, étant caractérisé surtout par l'équivalent ou poids atomique qu'il possède dans ses combinaisons ([1]). Ces condensations multiples sont manifestées, d'une part, par les conditions de formation des divers états du carbone libre, lequel ne se sépare pas des autres éléments par dissociation directe, mais par voie de décompositions progressives, en formant des composés à poids moléculaire de plus en plus élevé. D'autre part, elles sont démontrées en sens inverse par les oxydations et hydrogénations successives de ces carbones condensés, qui régénèrent des dérivés oxydés et hydrogénés de condensation corrélative. Les graphites en particulier, lorsqu'on les oxyde par voie humide, à basse température, forment des composés ternaires, dont l'un des termes a été découvert par Brodie ([2]); mais M. Berthelot a montré depuis qu'il existe plusieurs états différents ou graphites chimiquement distincts, formant chacun un *oxyde graphitique* particulier, lequel engendre un oxyde *hydrographitique* et un oxyde *pyrographitique* correspondants; il peut en être régénéré, avec la spécialité de ses caractères primitifs ([3]).

C'est l'étude de ces différents graphites et des séries de composés correspondants que nous nous sommes proposé d'approfondir davantage par l'analyse et les réactions chi-

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique,* 4e série, t. IX, p. 475; 1866, et t. XIX, p. 396; 1870.

([2]) *Philos. Transactions,* pour 1859. — *Quarterly Journal of the Chem. Society,* pour 1859, p. 261.

([3]) *Annales de Chimie et de Physique,* 4e série, t. XIX, p. 405.

miques d'abord, puis par la mesure des chaleurs de combustion et de formation.

Chacun d'eux, en effet, possède une composition propre et fournit un dérivé pyrogéné différent par sa composition, et chacun d'eux possède une chaleur de combustion et de formation qui le caractérise.

On aurait pu étendre beaucoup plus loin cette étude; car les oxydes graphitiques s'unissent aux bases et aux alcalis, tant minéraux qu'organiques, et ils forment, sous l'influence des agents réducteurs, tant à chaud qu'à froid, des composés particuliers : il y a là tout un domaine chimique inexploré; nous nous bornerons à en définir les premiers termes.

Nous nous occuperons d'abord du côté chimique de la question.

I. — Graphite cristallisé de la fonte.

Nous avions à notre disposition une grande quantité de graphite cristallisé de la fonte, que M. Güntz avait eu l'obligeance de faire recueillir dans une usine.

Ce produit a été purifié d'abord, en le faisant bouillir avec de l'acide chlorhydrique concentré, pour en séparer les parcelles de fer qu'il pouvait contenir. Il a été ensuite lavé, séché, puis repris par l'acide fluorhydrique concentré, pour séparer la silice et le silicium; enfin on l'a lavé de nouveau et séché à l'étuve. Dans cet état, c'est du carbone sensiblement pur, ainsi qu'il résulte de l'analyse que nous en avons précédemment publiée, dans notre étude sur la chaleur de combustion des diverses variétés de carbone ([1]).

Préparation de l'oxyde graphitique.

Nous avons oxydé ce graphite purifié au moyen d'un mélange d'acide nitrique et de chlorate de potasse, à une

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XVII, p. 90.

température inférieure à 60° et par trois traitements méthodiques : le tout conformément aux procédés décrits dans le Mémoire précité ([1]). Nous l'avons amené ainsi à l'état d'oxyde graphitique homogène et non modifiable ultérieurement par le même réactif.

Cet oxyde se présente en écailles verdâtres, non agglomérables par dessiccation. Soumis à une température graduellement croissante, il déflagre subitement, avec incandescence, dégagement d'eau et de gaz; en même temps, la masse se boursoufle, de façon à occuper un volume 20 à 30 fois aussi considérable. On obtient ainsi l'*oxyde pyrographitique*, matière charbonneuse d'un beau noir. Ces phénomènes de déflagration et de boursouflement se manifestent aussi avec les oxydes des autres graphites, mais à un degré moins marqué qu'avec celui de la fonte.

Analyse.

Voici quels résultats a fournis l'analyse de l'oxyde graphitique de la fonte.

On le dessèche à 110° à l'étuve, avant de l'analyser. Mais pour obtenir des résultats exacts, il est nécessaire de prendre certaines précautions, afin d'éviter que le produit, une fois desséché, ne reprenne ensuite de l'humidité à l'atmosphère pendant le refroidissement. Ces précautions sont d'ailleurs celles que nous avons observées pour les divers carbones que nous avons analysés précédemment.

Elles consistent à opérer la dessiccation de la matière après l'avoir placée dans une nacelle de porcelaine tarée à l'avance. La dessiccation accomplie, cette nacelle est glissée, au sein de l'étuve elle-même, dans un tube de verre bouché à l'émeri, également taré. On ferme le tube, on retire le tout de l'étuve et on laisse refroidir sous une

---

([1]) Même Recueil, 4e série, t. XIX, p. 402.

cloche renfermant de l'acide sulfurique. Après refroidissement, on desserre un instant le bouchon du tube, pour rétablir l'équilibre de pression; puis on rebouche et l'on porte le système sur la balance. On a ainsi le poids de la matière, dans l'état même où elle existait à 110°. On répète ces opérations jusqu'à ce que ce poids demeure invariable.

On porte ensuite le tube clos à côté de la grille à analyse, sur laquelle se trouve disposé un long tube de verre dur, ouvert aux deux bouts et rempli sur les trois quarts de sa longueur avec de l'oxyde de cuivre. Cet oxyde a été préalablement chauffé au rouge dans un courant d'oxygène sec, de façon à l'oxyder et à le dessécher complètement. Puis on l'a laissé refroidir, dans la partie du tube la plus voisine de l'une des extrémités, au sein du courant d'oxygène, et l'on a ajusté à son autre extrémité les tubes à ponce sulfurique et à potasse, destinés à recueillir l'eau et l'acide carbonique. C'est à ce moment que l'on débouche l'autre extrémité du tube à oxyde de cuivre; on ouvre tout à côté le tube court qui contient la nacelle à oxyde graphitique et l'on fait couler vivement celle-ci dans le tube à oxyde de cuivre. On la pousse jusqu'au voisinage de cet oxyde, à l'aide d'une baguette; puis on rebouche le tube à analyse et l'on procède à la combustion à la façon ordinaire, en réglant convenablement la chauffe du tube et le passage de l'oxygène.

En procédant ainsi, on évite les surcharges d'hydrogène qui pourraient résulter de l'eau hygrométrique, condensée soit par l'oxyde de cuivre, soit par l'oxyde graphitique.

Le poids des cendres est donné par des combustions directes effectuées au contact de l'air.

Voici les chiffres observés :

Oxyde graphitique.

	Matière.	Cendres.
I.....	$0^{gr},4760$	$0^{gr},0035$; soit 0,73 centièmes.
II.....	$0^{gr},3713$	$0^{gr},0029$; soit 0,78 centièmes.
		Moyenne..... 0,75

Ces cendres sont formées surtout de silice et d'oxyde de fer.

III. $0^{gr},2884$ de matière, répondant à $0^{gr},2863$ (cendres déduites), ont fourni :

Acide carbonique (1).....	$0^{gr},6584$;	soit C = $0^{gr},1795$
Eau.....	$0^{gr},0373$;	soit H = $0^{gr},0041$

Cela fait (cendres déduites) :

C =	62,70
H =	1,42
O =	35,88
	100,00

IV. $0^{gr},2575$ de matière, répondant à $0^{gr},2556$ (cendres déduites) ont fourni :

Acide carbonique (2).....	$0^{gr},5865$;	soit C = $0^{gr},1599$
Eau.....	$0^{gr},0315$;	soit H = $0^{gr},0035$

Cela fait

C =	62,56
H =	1,37
O =	36,07
	100,00

---

(1) Tube à boules à potasse liquide.... 0,6518
Tube à chaux sodée..... 0,0006
$0^{gr},6584$

(2) Tube à boules..... $0^{gr},5755$
Tube à chaux sodée..... $0^{gr},0129$
$0^{gr},5884$

V. $0^{gr},5545$ de matière, répondant à $0^{gr},5504$ (cendres déduites) ont fourni par le procédé Dumas :

Azote humide $= 0^{cc},4$ à 16°; $H = 0,756$; soit $0,07$ centièmes, quantité que nous négligerons.

On déduit de ces résultats la composition moyenne :

$$\begin{aligned} C &= 62,63 \\ H &= 1,40 \\ O &= 35,97 \\ \hline & \ 100,00 \end{aligned}$$

Ces nombres peuvent être représentés par une formule empirique, telle que $C^{14}H^{2}O^{6}$, ou son multiple

$$C^{56}H^{8}O^{24}.$$

laquelle exige

$$\begin{aligned} C &= 62,7 \\ H &= 1,5 \\ O &= 35,8 \end{aligned}$$

et répond au poids moléculaire 536.

Nous emploierons cette formule, non comme représentation rationnelle, mais comme terme de comparaison.

Brodie a préparé un produit analogue, au moyen du graphite de Ceylan, ainsi qu'il a été dit plus haut. Il y a trouvé : $C = 61,0$; $H = 1,85$. Ces nombres paraissent résulter, soit d'une combustion incomplète, soit d'une dessiccation insuffisante (¹); à moins que le graphite de Ceylan ne fournisse pas un oxyde identique au graphite de la fonte.

Neutralisation.

Pour tâcher d'obtenir le poids moléculaire véritable de notre composé, nous avons tiré parti de cette circonstance que l'acide graphitique s'unit à la baryte et forme avec cette base un composé insoluble.

(¹) Un excès de 0,45 sur l'hydrogène répondrait à 4,0 centièmes d'eau; ce qui diminuerait proportionnellement le carbone.

Au lieu d'essayer de laver ce composé pour le soumettre ensuite à l'analyse, ce qui le dissocie en partie et fournit des chiffres trop faibles et variables, nous avons préféré mesurer la perte de titre d'une solution de baryte mise en présence d'un poids déterminé d'oxyde graphitique. Cette perte a été mesurée chaque jour, jusqu'à ce qu'elle fût devenue constante. Elle représente la quantité de baryte combinée avec l'oxyde graphitique. Ajoutons qu'on a eu soin de prendre un poids de cet oxyde et une dose totale d'eau de baryte telle, que cette dernière répondît à peu près au double ou au quadruple de la quantité nécessaire, cette quantité étant connue par un premier essai approximatif.

Si l'on veut obtenir des résultats exacts, on doit se placer dans des conditions telles que la perte de titre réponde à un nombre de degrés de la burette alcalimétrique suffisamment grand, pour que la détermination ait une précision convenable. En même temps, il faut s'arranger pour que la liqueur barytique reste assez riche pour ne pas s'approcher d'être dépouillée entièrement d'alcali par l'oxyde graphitique, lequel risquerait alors de ne pas être voisin de la limite de saturation. Ces précautions minutieuses sont nécessaires avec des composés de cet ordre auxquels l'eau fait éprouver une dissociation partielle. Comme contrôle, on exécute une seconde série d'essais, en réduisant à peu près à moitié la dose de la baryte totale, par rapport à un poids donné d'oxyde graphitique.

Voici les résultats obtenus :

Premier essai. — Matière (cendres déduites) $1^{gr},3654$, mis en présence de 350^{cc} d'eau de baryte, contenant $2^{gr},766$ de cet alcali supposé anhydre. On place d'abord l'eau de baryte, dans un flacon à peu près rempli ; puis on y introduit l'oxyde graphitique, et l'on bouche à l'émeri. Le flacon est maintenu à la température ordinaire et fréquemment agité.

I. Après vingt heures de contact, on prélève avec une pipette 50^{cc} de la liqueur claire; on trouve une perte de titre équivalente à $0^{gr},683$ de baryte (calculée pour les 350^{cc}), soit 50 centièmes du poids de l'oxyde graphitique.

II. Après quarante-huit heures, on prélève de nouveau 50^{cc}. Baryte fixée : $0^{gr},714$, ou 52,3 centièmes.

III. Après quatre jours, on prélève de nouveau 50^{cc}. Baryte fixée : $0^{gr},741$ ou 54,2 centièmes; c'est-à-dire le quart environ de la baryte initiale.

On arrête alors l'expérience. Le résultat final répond à 1 équivalent ($76^{gr},5$) de baryte, fixé sur 88^{gr} de carbone de l'oxyde graphitique.

Second essai. — Matière (cendres déduites) $1^{gr},0168$; mis en présence de 200^{cc} d'eau de baryte, renfermant $1^{gr},5806$ de solution anhydre.

I. Après vingt heures de contact, baryte fixée : $0^{gr},512$; ou 50,3 centièmes.

II. Après quarante-huit heures, baryte fixée : $0^{gr},517$; ou 50,9 centièmes.

III. Après quatre jours : $0^{gr},528$; ou 51,9 centièmes, c'est-à-dire la moitié de la baryte initiale.

On arrête l'expérience. Le résultat final répond à 1 équivalent de baryte fixé sur 92^{gr} de carbone de l'oxyde graphitique.

Brodie avait essayé aussi d'unir son oxyde graphitique avec la baryte. Mais il a cru devoir laver le produit et y doser ensuite la baryte restante : ce qui lui a fourni un composé contenant 35,4 centièmes de baryte; c'est-à-dire un tiers moins que nous n'avons obtenu : ce qui répondait à 132^{gr} de carbone pour 1 équivalent de baryte dans le composé. Mais les lavages à l'eau ont dû opérer une décomposition partielle du composé, c'est-à-dire que l'analyse a porté sur un produit partiellement dissocié.

Le nombre que nous avons obtenu doit être plus exact. Il se rapproche suffisamment de la formule $C^{14}H^{2}O^{6}$, d'a-

près laquelle on aurait dû obtenir 1 équivalent de baryte pour 84^{gr} de carbone. La concordance est assez approchée, surtout pour des composés qui doivent être toujours un peu dissociés par l'action de l'eau. Si l'on adopte la formule quadruple, $C^{56}H^{8}O^{24}$, à laquelle la décomposition pyrogénée semble conduire, le composé jouera le rôle d'un acide quadribasique faible.

Décomposition pyrogénée.

L'oxyde graphitique déflagre subitement, lorsqu'il est porté à une certaine température. Pour étudier cette décomposition, on a pris un poids déterminé d'oxyde graphitique et on l'a introduit dans un tube fermé par un bout. On a effilé ce tube à la lampe, et on l'a rempli d'azote sec, à une température et à une pression connues; puis on l'a fermé à la lampe et on l'a échauffé peu à peu, avec précaution, à une température autant que possible uniforme, jusqu'à la limite où la décomposition s'est brusquement produite. Celle-ci s'est accomplie en un moment.

On a retiré alors le tube de la grille et on a ouvert le tube sur le mercure, de façon à mesurer exactement le volume des gaz produits. Puis on a analysé ceux-ci. On a trouvé ainsi qu'il s'était produit de l'oxyde carbonique et de l'oxyde de carbone, dans le rapport de 2 volumes du premier pour 3 volumes du second, et que les poids réunis de ces deux gaz représentaient sensiblement le tiers du poids de l'oxyde graphitique employé. Il s'était en outre formé de l'eau, dont le poids n'a pas été apprécié.

Voici les données de cette expérience :

Poids de la matière : $0^{gr},750$ (cendres déduites : $0^{gr},0744$).

La capacité du tube était de 17^{cc} environ, d'après un jaugeage fait avant l'introduction de la matière.

On y a fait pénétrer l'oxyde graphitique par la partie

supérieure étranglée en forme d'entonnoir; puis le tube a été rempli d'azote sec, à 16° et sous une pression de $0^m,748$. On a préféré opérer ainsi, plutôt que de faire le vide, la déflagration des matières explosives n'ayant pas lieu de la même manière dans le vide et sous la pression atmosphérique. On a alors scellé le tube à la lampe dans la partie effilée.

Après décomposition, on a extrait du tube un volume de gaz égal à $34^{cc},2$ à 14° et $0^m,7466$. Ce gaz était saturé de vapeur d'eau.

La potasse a réduit ce mélange gazeux à $27^{cc},4$, aux mêmes température et pression. L'absorption représente $6^{cc},8$ d'acide carbonique humide ou $6^{cc},7$ de gaz sec, c'est-à-dire $0^{gr},0126$ en poids. Le résidu renfermait $10^{cc},1$ d'oxyde de carbone humide, ou $9^{cc},93$ de gaz sec, c'est-à-dire $0^{gr},0118$ en poids.

On voit que les rapports sont sensiblement ceux de

$$2\,CO^2 : 3\,CO.$$

Leur proportion centésimale, par rapport à l'oxyde graphitique employé, est

CO^2..... 16,9 centièmes en poids

sur

CO..... 15,9 centièmes en poids.

Les poids réunis des deux gaz, soit $0^{gr},0244$, représentent à peu près le tiers du poids de l'oxyde graphitique.

Oxyde pyrographitique.

L'oxyde pyrographitique qui reste dans le tube est d'un beau noir, d'apparence légère et floconneuse. On a préparé une dose convenable, en opérant sur des poids plus considérables. Pour l'analyser, on l'a comprimé autant que possible dans un moule, séché à 110° et pesé, avec les

précautions décrites plus haut pour l'oxyde graphitique. Il a fourni les chiffres suivants :

I. $0^{gr},3824$ ont laissé $0^{gr},0044$ cendres ; soit 1,15 centième.

II. $0^{gr},2568$ répondant à $0^{gr},2539$ de matière (cendres déduites), ont fourni

$CO^2 = 0^{gr},8060$; soit : carbone..... $0^{gr},2198$
$HO = 0^{gr},0156$; soit : hydrogène... $0^{gr},00174$

III. $0^{gr},4013$ répondant à $0^{gr},3967$ (cendres déduites)

$CO^2 = 1^{gr},2547$; soit : carbone..... $0^{gr},3422$
$HO = 0^{gr},0254$; soit : hydrogène... $0^{gr},0028$

ce qui fait, en centièmes,

	I.	II.	Moyennes.
C =	86,57	86,52	86,55
H =	0,70	0,70	0,70
O =	12,73	12,78	12,75
	100,00	100,00	100,00

Ces nombres répondent à peu près à la formule

$$C^{92}H^{6}O^{10},$$

laquelle exige

C =	86,5
H =	0,9
O =	12,6
	100,0

Poids moléculaire calculé : 638.

Brodie a obtenu un produit analogue, en décomposant son oxyde dans des conditions très différentes et plus compliquées, par échauffement lent vers 270°, sous une couche d'huile de naphte, avec production d'acide carbonique et d'eau. Ce produit lui a fourni :

$$C = 80,13 ; \quad H = 0,58,$$

Mais la nature de ce produit est incertaine, l'huile de naphte ayant pu concourir par ses propres éléments à sa composition. En chauffant de nouveau cette première substance dans un courant d'azote à 270°, il a obtenu de l'eau et une petite quantité d'oxyde de carbone; la matière obtenue renfermait

$$C = 81,80; \qquad H = 0,44.$$

Ces conditions de décomposition progressive sont peu régulières et compliquées de l'intervention possible de l'huile de naphte. Mais ce ne sont pas celles de la décomposition explosive de l'oxyde graphitique, c'est-à-dire du phénomène que nous nous proposons d'étudier.

Nous avons essayé de mesurer le poids moléculaire de l'oxyde pyrographitique, par la digestion d'un poids connu de cet oxyde pyrographitique avec de l'eau de baryte titrée, en procédant comme avec l'oxyde graphitique. Mais l'expérience est moins sûre, parce que l'oxyde pyrographitique est plus difficile à imprégner et à mouiller avec l'eau de baryte, et aussi parce que son caractère acide étant moins prononcé, la dissociation du composé barytique par l'eau doit être plus prononcée; cependant, d'autre part, la dose de baryte fixée étant plus faible, l'action de la liqueur alcaline présente plus de constance. Quoi qu'il en soit, voici ce que nous avons obtenu :

Matière (cendres déduites) : $0^{gr},6773$, mise en présence de 200^{cc} d'eau de baryte, contenant $1^{gr},5806$ de cet alcali anhydre.

I. Après vingt heures de contact, baryte fixée : 8,4 centièmes du poids de l'oxyde.

II. Après 4 jours : 10,0 centièmes.

La méthode pèche, dans ce cas, par la sensibilité.

D'après la formule empirique $C^{92}H^{6}O^{10}$, on aurait dû observer une fixation de 12 centièmes de baryte, c'est-à-dire un peu plus forte; mais l'eau a dû dissocier le produit

en partie. Les résultats, sans être concordants, ne sont cependant pas fort éloignés du calcul.

Si nous cherchons maintenant à représenter la réaction qui engendre l'oxyde pyrographitique, nous pouvons satisfaire avec une exactitude suffisante aux données de l'expérience par la formule suivante

$$2\,C^{56}H^{8}O^{24} = C^{92}H^{6}O^{10} + 4\,C^{2}O^{4} + 6\,C^{2}O^{2} + 5\,H^{2}O^{2}.$$

En effet, d'après cette formule, 1072^{gr} d'oxyde graphitique doivent produire 176^{gr} d'acide carbonique et 168^{gr} d'oxyde de carbone ; ce qui fait en poids

	Trouvé.	Calculé.
CO^2	16,4 centièmes	16,9
CO	15,7 »	15,9
	32,1	32,8

Il y a donc concordance suffisante entre ces formules et les diverses données des expériences.

La décomposition explosive résulte d'une oxydation interne, qui change un quart du carbone en produits stables, tels que l'acide carbonique et l'oxyde de carbone ; tandis qu'il reparaît les deux tiers de l'eau entrée en combinaison avec le carbone pendant son oxydation initiale. La chaleur dégagée au moment de cette transformation explosive sera déterminée plus loin.

Si nous voulions mettre cette eau initiale en évidence, nous pourrions représenter l'oxyde graphitique par la formule que voici :

$$C^{56}O^{10} + 4\,H^{2}O^{2}.$$

L'oxyde graphitique de la fonte deviendrait ainsi le dérivé d'un sous-oxyde de carbone, $4\,C^{14}O^{4}$, analogue à celui que l'on obtient par l'action de l'influence électrique sur l'oxyde de carbone et à ses dérivés [1].

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. X, p. 72; 1877

Nous reviendrons sur ces relations quand nous aurons étudié les autres oxydes graphitiques.

II. — Graphite amorphe ou plombagine.

L'oxydation de ce graphite s'effectue par le même procédé que plus haut (p. 22). L'opération doit être répétée trois ou quatre fois au moins.

L'oxyde graphitique correspondant se présente en paillettes micacées, jaune pâle, que la dessiccation agglomère en plaques brunes, amorphes et tenaces. Le moindre mélange de plombagine inaltérée est facile à apercevoir. Nous avons opéré sur deux échantillons, l'un préparé par nous (N), en vue des expériences actuelles, l'autre préparé en 1869 (V) et conservé depuis cette époque.

Nous donnerons les analyses de ces deux échantillons, afin de présenter le tableau complet des expériences. Mais nous n'avons poursuivi notre étude que sur l'échantillon récemment préparé, l'ancien échantillon ayant pu éprouver depuis vingt ans quelque altération, sous les influences de l'oxygène et de l'humidité atmosphériques.

Échantillon récent (N).

Analyse. — La dessiccation a été opérée à 100°, avec les précautions décrites à la page 23.

I. *Cendres.* — $0^{gr},4137$ de matière ont laissé $0^{gr},0091$ cendres (silice et oxyde de fer) : soit 2,2 centièmes.

II. $0^{gr},2984$ de matière, c'est-à-dire $0^{gr},2914$ (cendres déduites) ont fourni :

$$CO^2 = 0^{gr},6019,$$
$$HO = 0^{gr},0388,$$

c'est-à-dire :

$C = 0^{gr},1642$,	en centièmes..	56,26
$H = 0^{gr},0043$,	»	1,47
	Oxygène.....	42,17
		100,00

III. $0^{gr},4084$ de matière, c'est-à-dire $0^{gr},3994$ (cendres déduites), ont fourni :

$$CO^2 = 0^{gr},8217,$$
$$HO = 0^{gr},0561,$$

c'est-à-dire :

$C = 0^{gr},2241$	ou	56,10 centièmes
$H = 0^{gr},0062$	ou	1,55
Oxygène.....		42,35
		100,00

IV. $0^{gr},4318$ de matière ont fourni $0^{cc},4$ d'azote humide mesuré à 16°, $H = 0^{m},7545$; soit en centièmes :

$$Az = 0,11.$$

On a regardé cette proportion comme négligeable.

On a dès lors par la composition moyenne de la substance

$$C = 56,18,$$
$$H = 1,51,$$
$$O = 42,26.$$

Neutralisation. — On a déterminé la dose de baryte fixée sur un poids connu de cet oxyde, en suivant la même marche que pour le précédent (p. 27).

1er *essai.* — $0^{gr},998$ d'oxyde graphitique (cendres déduites) et 300^{cc} d'eau de baryte, renfermant $2^{gr},3709$ de cet alcali.

			Baryte fixée.
			gr
D'après la perte de titre	après 20^h	de contact ...	0,526
»	après 48^h	» ...	0,542
»	après 4^j	» ...	0,548

Cela fait 54,9 centièmes de baryte fixée, pour 100 parties d'oxyde graphitique ; soit pour 1 équivalent de baryte ($76^{gr},9$) 79^{gr} de carbone dans le composé.

2e *essai.* — $0^{gr},8868$ de matière et 200^{cc} de baryte ($1^{gr},5806$).

Après 20 heures, 52,7 centièmes de baryte fixée; après 4 jours, 54,4, ce qui concorde avec la mesure précédente.

Échantillon ancien (V).

I. *Analyse.*— $0^{gr},6519$ de matière ont fourni : cendres $0^{gr},0149$; soit 2,28 centièmes.

II. $0^{gr},2558$ de matière, soit $0^{gr},2499$ (cendres déduites), ont fourni :

$$CO^2 = 0^{gr},5367,$$
$$HO = 0^{gr},0429,$$

c'est-à-dire :

$C = 0^{gr},1464$, en centièmes...	58,58
$H = 0^{gr},0047$, en centièmes...	1,88
Oxygène.....	39,84
	100,00

III. $0^{gr},3599$ de matière, soit $0^{gr},3516$ (cendres déduites), ont fourni :

$$CO^2 = 0^{gr},7542,$$
$$HO = 0^{gr},0583,$$

c'est-à-dire :

$C = 0^{gr},2057$, en centièmes..	C = 58,51
$H = 0^{gr}.0065$, en centièmes..	H = 1,84
	O = 39,65
	100,00

IV. $0^{gr},3458$ de matière ont fourni : Az humide $1^{cc},2$, mesuré à 21°; $H = 0^{m},7595$. En centièmes : Az = 0,4.

Composition moyenne (en négligeant l'azote) :

$$C = 58,54,$$
$$H = 1,86,$$
$$O = 36,6.$$

V. $0^{gr},8088$ de matière (cendres déduites) et 200^{cc} de baryte ($1^{gr},5806$), mis en présence :

Baryte fixée, après 20^h.....	45,6 centièmes.
» après 4^j.....	47,3 »

Ce qui fait pour 1 équivalent de baryte : 94^{gr} de carbone dans le composé.

Ces résultats s'écartent un peu de ceux qui ont été obtenus avec l'échantillon N; mais le produit ayant pu éprouver quelque altération, perdre, par exemple un peu de carbone sous forme d'acide carbonique, pendant l'intervalle écoulé depuis sa préparation, nous nous sommes attachés seulement au nouvel échantillon N.

L'analyse de l'échantillon N peut être représentée par des formules diverses; nous en signalerons seulement deux : l'une contenant le même nombre d'équivalents de carbone que celle du graphite de la fonte, l'autre contenant le même nombre d'équivalents d'oxygène; les comparaisons seront ainsi plus faciles.

En admettant que le composé N renferme 56 équivalents de carbone, on est conduit à la formule

$$C^{56}H^{10}O^{30} + HO,$$

laquelle exige

Calculé.	Trouvé.
C = 56,4	C = 56,3
H = 1,8	H = 1,5
O = 41,9	O = 42,2
100,0	100,0

Le poids moléculaire correspondant serait 595.

4 équivalents de baryte fixés sur un tel composé répondraient à 51,6 centièmes; chiffre suffisamment voisin de la valeur 54,6, surtout pour un composé de cette nature.

Cette formule peut être décomposée en deux termes, si l'on remarque que l'eau n'a pu être fixée autrement qu'en nature, en raison des conditions de formation du composé.

On a ainsi

$$C^{56}O^{20} + 5H^2O^2 + HO,$$

c'est-à-dire le dérivé condensé d'un sous-oxyde de carbone, $C^{14}O^{5}$, plus oxydé que le générateur de l'oxyde de la fonte (p. 33).

Mais il est également intéressant de rapporter les composés à une même dose d'oxygène, en supprimant par la pensée tout l'hydrogène à l'état d'eau. On aura ainsi la formule

$$C^{44}O^{16} + 4H^{2}O^{2} \quad \text{ou} \quad C^{44}H^{8}O^{24}$$

laquelle exigerait :

	Calculé.	Trouvé.
C	56,9	56,3
H	1,7	1,5
O	41,4	42,2
	100,0	100,0

Le poids moléculaire étant 464.

3 équivalents de baryte fixés sur ce composé répondraient à 50 centièmes; valeur un peu faible, mais cependant acceptable encore, à cause du caractère du composé.

Venons aux contrôles tirés de la décomposition par la chaleur.

Décomposition pyrogénée.

L'oxyde graphitique de la plombagine est décomposé par la chaleur d'une façon explosive, comme celui de la fonte; mais le produit foisonne beaucoup moins et sa teinte, noirâtre également, est moins intense et surtout moins brillante. Nous avons opéré cette décomposition dans un tube scellé, au sein d'une atmosphère d'azote, en opérant exactement comme pour l'oxyde du graphite de la fonte.

Poids de la matière : $0^{gr},0776$, c'est-à-dire (cendres déduites) $0^{gr},0759$.

La capacité du tube était de 9^{cc} environ, avant l'expérience. On l'a rempli d'azote sec (*voir* p. 29).

Après décomposition, on a extrait du tube : $25^{cc},7$ de

gaz, mesuré à 14° et sous la pression $0^m,747$, ce gaz étant saturé de vapeur d'eau.

La potasse a réduit ce gaz à $9^{cc},1$; mêmes température et pression; ce qui fait $6^{cc},1$ d'acide carbonique humide, ou $6^{cc},0$ sec; c'est-à-dire $0^{gr},0115$ en poids.

Le résidu renfermait $9^{cc},9$ d'oxyde de carbone humide, ou $9^{cc},8$ sec; c'est-à-dire : $0^{gr},0117$ en poids.

Les rapports de volumes entre les deux gaz sont ceux de 2 : 3, sans être cependant tout à fait identiques avec ces nombres.

Ces rapports de poids répondent aux rapports équivalents que voici : 0,251 CO^2 : 0,418 CO.

Les poids réunis de ces deux gaz, soit $0^{gr},0232$, répondent aux 30,7 centièmes du poids de l'oxyde graphitique primitif.

Oxyde pyrographitique de la plombagine.

Cet oxyde a été préparé en opérant sur dès quantités plus fortes. Il a été comprimé, séché à 110° et pesé avec les précautions nécessaires pour éviter qu'il ne reprît ensuite de l'humidité (p. 23). Il a fourni ensuite à l'analyse :

I. $0^{gr},4721$ de matière ont laissé $0^{gr},0149$ cendres, c'est-à-dire 3,15 centièmes.

II. $0^{gr},2555$ de matière, c'est-à-dire $0^{gr},2475$ (cendres déduites) ont fourni

$$CO^2 = 0^{gr},7607,$$
$$HO = 0^{gr},0174,$$

c'est-à-dire :

$C = 0^{gr},2075$, en centièmes.	$C = 83,80$
$H = 0^{gr},0019$, en centièmes.	$H = 0,76$
	$O = 15,44$
	100,00

III. $0^{gr},3086$ de matière, c'est-à-dire $0^{gr},2989$ (cendres déduites), ont fourni

$$CO^2 = 0^{gr},9159,$$
$$HO = 0,0183,$$

c'est-à-dire :

$C = 0^{gr},2498$, en centièmes.	$C = 83,90$
$H = 0^{gr},0020$, en centièmes.	$H = 0,76$
	$O = 15,42$
	100,00

La composition moyenne est

$$C = 83,85$$
$$H = 0,72$$
$$O = 15,43$$
$$100,00$$

Ces nombres diffèrent de 3 centièmes de ceux que fournit l'oxyde pyrographitique de la fonte (p. 31). Si on les compare à la formule $C^{56}H^{10}O^{30}$ de l'oxyde primitif, ils peuvent être représentés par la formule $C^{88}H^{6}O^{12}$, laquelle exige :

	Calculé.	Trouvé.
C.....	83,8	83,85
H.....	0,9	0,72
O.....	15.3	15.43
	100,00	100,00

Poids moléculaire : 630.

Mais, si l'on prend pour l'oxyde graphitique primitif la formule $C^{44}H^{8}O^{24}$, on pourra aussi proposer pour son dérivé pyrogéné la formule $C^{70}H^{4}O^{10}$, laquelle exige

$$C = 83,3,$$
$$H = 0,8,$$
$$O = 15,9.$$

Poids moléculaire : 504.

Comme contrôle, on a fait digérer le composé avec de

l'eau de baryte. $0^{gr},4836$ de matière (cendres déduites) en présence de 200^{cc} d'eau de baryte contenant $1^{gr},5806$ de cet alcali, ont fixé :

Après 20^{h}..	13,0 centièmes de baryte.
Après 4^{j}.....	15,9

ce qui répondrait à 400^{gr} de carbone dans le composé, pour 1 équivalent de baryte.

La formule empirique $C^{88}O^{6}O^{12}$ exigerait une fixation de 12 centièmes; c'est-à-dire que le composé barytique renfermerait un peu plus de 1 équivalent de baryte, en raison sans doute de la dissociation par l'eau d'un composé polybasique.

La formule $C^{70}H^{4}O^{10}$ donne de meilleurs résultats; car elle exige 15,2 centièmes de baryte.

La décomposition pyrogénée de l'oxyde graphitique de la plombagine peut être représentée par l'équation suivante, applicable à la première formule

$$2\,C^{56}H^{10}O^{30},HO = 5\,C^{2}O^{4} + 7\,C^{2}O^{4} + 8\,H^{2}O^{2} + C^{88}H^{6}O^{12}.$$

D'après cette équation, 1190^{gr} de l'oxyde graphitique employé doivent fournir 220^{gr} d'acide carbonique et 196^{gr} d'oxyde de carbone, c'est-à-dire en centièmes :

	Calculé.	Trouvé.
CO^{2}.....	18,5	15,5
CO	16,5	15,2
	35,0	30,7

Si l'on préfère le second système de formules, on aura l'équation

$$2\,C^{44}H^{8}O^{24} = 4\,C^{2}O^{4} + 5\,C^{2}O^{2} + 6\,H^{2}O^{2} + C^{70}H^{4}O^{10}.$$

D'après cette équation, on aurait dû obtenir en poids

	Calculé.	Trouvé.
CO^2	18,9	15,5
CO	15,1	15,2
	34,0	30,7

Nous signalons ces calculs et ces formules, afin de donner une première représentation des phénomènes, et sans nous dissimuler qu'une étude ultérieure est susceptible de les modifier.

III. — Graphite électrique.

Les différentes espèces de carbone et le diamant lui-même se transforment en un graphite, sous l'influence du feu électrique, et cette transformation a lieu également dans la partie du carbone volatilisée et dans la partie simplement échauffée; du moins dans celle qui a été portée au delà du rayon blanc. Elle commence déjà à se produire dans les pointes de charbon qui ont pu être portées à la température la plus haute, sous l'influence d'une simple combustion vive.

Le graphite formé par l'incandescence électrique jouit de propriétés spéciales. Il fournit notamment un oxyde graphitique, qui se distingue des deux autres par sa couleur, son aspect, son mode de déflagration et la nature de son oxyde pyrographitique [1].

Grâce à l'obligeance de M. Fontaine, l'électricien bien connu, nous avons pu nous procurer une certaine quantité de carbone, tant volatilisé que porté à l'incandescence dans l'arc électrique. Malheureusement, ce produit est un mélange de carbone ordinaire et de graphite, et, malgré un long travail, nous n'avons pas réussi à préparer par son

[1] Ce Recueil, 4e série, t. XIX, p. 409.

moyen une dose de l'oxyde graphitique correspondant suffisante pour en faire une étude aussi complète que celle des deux autres. Les résultats obtenus sont cependant caractéristiques.

Analyse. — L'analyse de l'oxyde du graphite électrique a fourni :

I. $0^{gr},1688$ de matière ont fourni $0^{gr},0019$ cendres; soit 1,1 centième.

II. $0^{gr},1256$ de matière ont fourni $0^{cc},5$ d'azote humide à 14°; $h = 0^{m},758$; soit : 0,18 centième, quantité négligeable.

III. $0^{gr},283$ de matière, c'est-à-dire $0^{cc},2799$ (cendres détruites), ont fourni :

$$CO^2 = 0^{gr},5345,$$
$$HO = 0^{gr},0432,$$

c'est-à-dire :

			Centièmes.
$C = 0^{gr},1458$,	ou	C =	52,1
$H = 0^{gr},0045$,	ou	H =	1,6
		O =	46,3
			100,0

IV. $0^{gr},1828$ de matière, c'est-à-dire $0^{cc},1808$ (cendres détruites), ont fourni :

$$CO^2 = 0^{gr},3432,$$
$$HO = 0^{gr},0248,$$

c'est-à-dire :

			Centièmes.
$C = 0^{gr},0936$	ou	C =	51,8
$H = 9^{gr},0027$	ou	H =	1,5
		O =	46,7
			100,0

	Composition moyenne.
C =	51,95
H =	1,55
O =	46,5
	100,0

Ces nombres peuvent être représentés par une formule empirique. Rapportée au même nombre d'équivalents de carbone que le précédent, telle que $C^{56}H^{10}O^{38}$, laquelle exige :

C	51,7
H	1,5
O	46,8
Poids moléculaire	650

En déduisant l'hydrogène sous forme d'eau, on aurait

$$C^{56}O^{28} + 3H^2O^2,$$

ce qui fait dériver le composé d'un sous-oxyde de carbone : $C^{14}O^7$.

Si l'on préfère rapporter l'oxyde graphitique électrique, aussi bien que ses congénères, à un même nombre d'équivalents d'oxygène, en déduisant d'abord l'hydrogène à l'état d'eau par le calcul, on aura

$$C^{32}O^{16} + 3H^2O^2 \quad \text{ou} \quad C^{32}H^6O^{22},$$

laquelle formule exige :

C	51,4
H	1,6
O	47,0
Poids moléculaire	374

La matière a manqué pour contrôler ces formules, soit par le dosage de la baryte fixée, soit par l'étude de l'oxyde pyrographitique correspondant.

Quoi qu'il en soit, la composition des trois oxydes graphitiques caractérise chacun d'eux comme une espèce chimique spéciale.

En effet, l'oxyde du graphite cristallisé de la fonte renferme : 62,7 centièmes de carbone;

L'oxyde du graphite amorphe (plombagine) : 56,2 centièmes.

Et l'oxyde du graphite électrique : 51,95 centièmes.

Ces énormes écarts deviennent plus manifestes encore, si l'on rapporte tous ces corps à un même nombre d'équivalents de carbone, comme nous l'avons fait plus haut : ce qui donne, en outre, des formules susceptibles d'être rapportées à des acides quadribasiques, formules que nous ne présentons d'ailleurs que sous toute réserve et seulement pour fournir des termes de comparaison. Si, par surcroît, on suppose, comme on paraît obligé de le faire d'après leur mode de génération, que l'hydrogène fixé dans ces acides se trouvait auparavant à l'état d'eau, on obtient les relations que voici :

Oxyde de la fonte.....	$C^{56}O^{16} + 4H^2O^2$
Oxyde de la plombagine.	$C^{56}O^{20} + 5H^2O^2$
Oxyde électrique	$C^{56}O^{28} + 5H^2O^2$

En rapportant tous ces corps à une même dose de carbone, on voit que la dose d'oxygène de ces divers oxydes va en croissant; ce qui s'expliquerait d'une façon régulière, en supposant que les carbones polymérisés dont ils dérivent soient isomères entre eux, avec des capacités de saturation différentes pour l'oxygène. Ce seraient ainsi les oxydes de trois radicaux carbonés, isomères ou plutôt polymères les uns des autres.

Mais les comparaisons peuvent être faites d'une manière préférable peut-être, en admettant qu'une même dose d'oxygène, telle que O^{16}, est unie dans ces trois corps à des carbones diversement condensés, l'hydrogène; c'est-à-dire, l'eau fixée, étant mis à part,

Ces radicaux carbonés seraient :

$2C^{28}$ dans le premier, soit $C^{56}O^{16} + 4H^2O^2$;

$2C^{22}$ dans le second, soit $C^{44}O^{16} + 4H^2O^2$;

$2C^{16}$ dans le troisième oxyde, soit $C^{32}O^{16} + 3H^2O^2$,

les condensations croissant suivant une progression régulière. Chaque graphite représenterait ainsi un radical

simple différent, lequel persisterait dans ses combinaisons, comme Brodie l'avait déjà supposé pour l'un d'entre eux. Cette interprétation pourrait être étendue aux autres états du carbone, et elle conduit à donner un intérêt particulier à l'examen des oxydes et dérivés complexes qui résultent de leur oxydation à basse température. Il y a là toute une Chimie spéciale qui s'ouvre devant nous.

CHALEUR DE COMBUSTION ET DE FORMATION DES OXYDES GRAPHITIQUES ET PYROGRAPHITIQUES;

PAR MM. BERTHELOT ET PETIT.

Nous avons brûlé les divers oxydes graphitiques et pyrographitiques dans l'oxygène comprimé à 25 atmosphères, au sein de la bombe calorimétrique. Voici les résultats observés :

I. — GRAPHITE DE LA FONTE.

Oxyde du graphite de la fonte.

1. $1^{gr},0114$ de matière, c'est-à-dire $1^{gr},0036$ (cendres déduites)

$$\Delta t = 1^{\circ},997.$$

	cal
Chaleur dégagée.....	4791,6
Corrections (fer et acide nitrique).	33,8
	4757,8

soit pour 1^{gr} : $4739^{cal},8$.

2. $1^{gr},2717$ de matière, soit $1^{gr},2622$ (cendres déduites)

$$\Delta t = 2^{\circ},485.$$

	cal
Chaleur dégagée.....	5963,5
Corrections.....	26,8
	5936,7

soit pour 1^{gr} : $4703^{cal},5$.

3. $0^{gr},7542$, c'est-à-dire $0^{gr},7485$ (cendres déduites)

$$\Delta t = 1^{\circ},284.$$

	cal
Chaleur dégagée	3561,2
Corrections	30,6
	3630,6

soit pour 1^{gr} : $4716^{cal},9$.

En résumé,

	cal
1	4739,8
2	4703,5
3	4716,9
Moyenne	$4720^{cal},1$

On a donc :

Chaleur de combustion pour 1^{gr}, à volume constant : $4720^{cal},1$ vers 20°; ce qui fait pour les 536^{gr} de la formule empirique :

$$C^{56}H^{8}O^{24} + 96\,O = 28\,C^{2}O^{4} + 4\,H^{2}O^{2},$$

$2530^{Cal},0$ à volume constant.

$2527^{Cal},7$ à pression constante.

Oxyde pyrographitique de la fonte.

1. $0^{gr},7702$ brut, c'est-à-dire $0^{gr},7614$ (cendres déduites)

$$\Delta t = 2^{\circ},241.$$

	cal
Chaleur dégagée	5377,0
Corrections	33,8
	5343,2

soit pour 1^{gr} : $7017^{cal},5$.

2. $0^{gr},6763$, c'est-à-dire $0^{gr},6685$ (cendres déduites)

$$\Delta t = 1^{\circ},968.$$

	cal
Chaleur dégagée	4722,0
Corrections	36,7
	4685,3

soit pour 1^{gr} : $7008^{cal},7$.

3. $0^{gr},365$, c'est-à-dire $0^{gr},3608$ (cendres déduites)

$$\Delta t = 1^{\circ},071.$$

	cal
Chaleur dégagée	2569,7
Corrections	30,3
	2539,4

soit pour 1^{gr} : $7038^{cal},1$.

En résumé,

	cal
1	7017,5
2	7008,7
3	7038,1
Moyenne	7021,4

On a donc :

Chaleur de combustion pour 1^{gr}, à volume constant : $7021^{cal},4$; ce qui fait pour les 638^{gr} de la formule empirique :

$$C^{92}H^{5}O^{10} + 180\,O = 46\,C^{2}O^{4} + 3\,H^{2}O^{2}.$$

$4479^{Cal},4$ à volume constant.

$4478^{Cal},8$ à pression constante.

On déduit de ces nombres la *chaleur de formation* depuis les éléments :

Oxyde graphitique,

$$56\,C + 8\,H + 24\,O = C^{56}H^{8}O^{24} :$$

Depuis le carbone diamant	$+388^{Cal},7$
Depuis le carbone graphite	$+412^{Cal},7$

Soit, pour $C^{2} = 12^{gr}$ (diamant) : $+13^{Cal},9$.

Oxyde pyrographitique,

$$92\,C + 6\,H + 10\,O = C^{92}H^{6}O^{10} :$$

Depuis le carbone diamant	$+66^{Cal},0$
Depuis le carbone graphite	$+89^{Cal},0$

Soit, pour $C^{2} = 12^{gr}$ (diamant) : $+1^{Cal},4$.

Mais ces chiffres ne donnent pas une idée exacte du phénomène, une portion de l'oxygène du composé ayant été fixée sous forme d'eau, au moment de sa formation, et, par conséquent, répondant à une perte d'énergie que nous ne pouvons évaluer exactement.

Observons seulement qu'en la déduisant avec sa valeur totale, on arriverait, pour chaque double équivalent ou atome d'oxygène fixé au delà du nombre correspondant, à $+15^{Cal},3$, chiffre inférieur à la chaleur de formation de l'oxyde de carbone :

$$C^2 + O^2 = +25^{Cal},3;$$

et *a fortiori* à celle de l'acide carbonique :

$$C^2 + 2O^2 = +47^{Cal},1 \times 2.$$

Ceci explique comment l'oxyde graphitique peut dégager de la chaleur en produisant de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone, par sa transformation pyrogénée ; et même pourquoi l'excès d'énergie ainsi développé s'emmagasine en partie dans l'oxyde pyrographitique, de façon à en former un composé endothermique ayant absorbé environ -3^{Cal}, pour chaque 12 grammes de carbone qu'il renferme.

Enfin nous pouvons calculer la chaleur dégagée dans la décomposition explosive qui transforme l'oxyde graphitique en oxyde pyrographitique

$$2C^{56}H^8O^{24} = 4C^2O^4 + 6C^2O^2 + 5H^2O^2 + C^{92}H^6O^{10}, \text{ dégage. } +162^{Cal},6.$$

Soit $156^{Cal},5$ par gramme.

Pour évaluer la température développée pendant cette décomposition, il faudrait savoir la chaleur spécifique de l'oxyde pyrographitique ; mais on ne doit pas être fort éloigné de la vérité en admettant la valeur 0,25 pour la chaleur spécifique moyenne des produits de la réaction.

Cela donnerait environ 600° pour la température de déflagration, chiffre qui s'accorde avec l'incandescence locale et incomplète des produits.

Les principales conditions de formation et de métamorphose de l'oxyde graphitique de la fonte sont donc expliquées par les données thermochimiques.

II. — Graphite amorphe de la plombagine.

Nous avons opéré nos déterminations sur les deux échantillons décrits plus haut, l'un N, récemment préparé, l'autre V préparé depuis plus de vingt ans. Nous allons donner les résultats observés, en commençant par l'échantillon N, dont la conservation et la pureté offrent plus de garanties.

Nous avons trouvé

Oxyde de la plombagine (N).

1. $0^{gr},9442$ brut ; $0^{gr},9234$ (cendres déduites).

$$\Delta t = 1^{\circ},7235.$$

	cal
Chaleur dégagée.....	4135,3
Correction.....	33,8
	4101,5

Soit pour 1^{gr} : $4441^{cal},8$.

2. $0^{gr},8577$ de matière, c'est-à-dire $0^{gr},8388$ (cendres déduites).

$$\Delta t = 1^{\circ},560.$$

	cal
Chaleur dégagée	3743,0
Correction	35,3
	3707,7

Pour 1^{gr} : $4420^{cal},2$.

3. $1^{gr},2649$ brut ; $1^{gr},2371$ (cendres déduites).

$$\Delta t = 2^{\circ},301.$$

	cal
Chaleur dégagée	5521,0
Correction	38,2
	5482,8

Pour 1^{gr} : $4432^{cal},1$.

Résumé.

	cal
1	4441,8
2	4420,2
3	4432,1
Moyenne	4431,4

Chaleur de combustion pour 1 gramme : $4431^{cal},4$ vers 16° ; ce qui fait pour les 595^{gr} de la formule empirique :

$$C^{56}H^{10}O^{30},HO + 92O = 28C^2O^4 + 5\tfrac{1}{2}H^2O^2.$$

$2637^{Cal},7$ à volume constant.

$2633^{Cal},8$ à pression constante.

Si l'on préfère la formule $C^{44}H^8O^{24}$, on aurait pour 464^{gr}

$$C^{44}H^8O^{24} + 72O = 22C^2O^4 + 4H^2O^2.$$

$2056^{Cal},2$ à volume constant.

$2053^{Cal},8$ à pression constante.

Oxyde graphitique ancien et un peu altéré (?) V.

1. $0^{gr},7173$ brut ; $0^{gr},7009$ (cendres déduites).

$$\Delta t = 1^{\circ},297.$$

	cal
Chaleur dégagée	3110,7
Correction	32,7
	3078,0

Pour 1^{gr} : $4391^{cal},5$.

2. $0^{gr},7015$ brut ; $0^{gr},6835$ (cendres déduites).

$$\Delta t = 1^{\circ},272.$$

	cal
Chaleur dégagée	3050,9
Correction	28,6
	3022,8

Pour 1^{gr} : $4421^{cal},6$.

3. $1^{gr},1289$ brut ; $1^{gr},1032$ (cendres déduites).

$\Delta t = 2^{\circ},037$.

	cal
Chaleur dégagée	4885,5
Correction	28,0
	4857,5

Pour 1^{gr} : $4402^{cal},1$.

En résumé, pour 1^{gr} :

	cal
1	4391,5
2	4421,6
3	4403,1
Moyenne	4405,4

La chaleur de formation, rapportée à 12^{gr} de carbone, serait de $+ 17^{Cal}$ environ. Mais l'examen de l'échantillon V n'a pas été poussé plus loin, la durée de sa conservation paraissant lui avoir fait subir quelque altération.

Oxyde pyrographitique correspondant à l'échantillon nouveau (N).

1. $0^{gr},7238$ brut ; $0^{gr},7015$ (cendres déduites).

$\Delta t = 1^{\circ},9425$.

	cal
Chaleur dégagée	4660,7
Correction	29,5
	4631,2

Pour 1^{gr} : $6601^{cal},6$.

2. $0^{gr},8937$ brut; $0^{gr},8656$ (cendres déduites).

$\Delta t = 2^{\circ},390$.

	cal
Chaleur dégagée.....	5734,5
Correction.....	31,9
	5703,4

Pour 1^{gr} : $6588^{cal},9$.

3. $0^{gr},6939$ brut ; $0^{gr},6721$ (cendres déduites).

$$\Delta t = 1^{\circ},862.$$

	cal
Chaleur dégagée.....	4467,7
Correction.....	28,7
	4439,0

Pour 1^{gr} : $6604^{cal},8$.

En résumé, on a pour 1^{gr} :

	cal
1.....	6601,6
2.....	6588,9
3.....	6604,8
Moyenne.....	6598,4

Chaleur de combustion pour 1^{gr} : $6598^{cal},4$, ce qui fait pour les 630^{gr} de la formule empirique :

$$C^{88}H^{6}O^{12} + 170O = 44C^{2}O^{4} + 3H^{2}O^{2}.$$

$4157^{Cal},0$ à volume constant.
$4156^{Cal},1$ à pression constante.
Pour la formule $C^{70}H^{4}O^{10}$ (504^{gr}) on aurait

$$C^{70}H^{4}O^{10} + 134O = 35C^{2}O^{4} + 2H^{2}O^{2}.$$

$3325^{Cal},6$ à volume constant.
$3324^{Cal},7$ à pression constante.

Chaleur de formation depuis les éléments :

Oxyde graphitique de la plombagine

$$56C + 10H + 30O + HO = C^{56}H^{10}O^{30},HO :$$

Depuis le carbone diamant....	$+ 351^{Cal},6$
Depuis le carbone graphite....	$+ 365^{Cal},6$

Soit, pour $C^2 = 12^{gr}$ diamant : $+ 12^{Cal},5$. Avec l'autre formule on aurait un nombre fort voisin.

Oxyde pyrographitique correspondant

$$88C + 6H + 12O = C^{88}H^6O^{12} :$$

Depuis le carbone diamant....	$+ 200^{Cal},1$
Depuis le carbone graphite....	$+ 222^{Cal},1$

Soit, pour $C^2 = 12^{gr}$ diamant : $+ 4^{Cal},5$. Avec l'autre formule on aurait à peu près le même nombre.

III. — Graphite électrique.

Oxyde du graphite électrique.

1. $0^{gr},4604$ brut ; $0^{gr},4554$ réel.

$$\Delta t = 0^{\circ},774.$$

	cal
Chaleur dégagée.....	1857,2
Correction.....	30,5
	1826,7

Pour 1^{gr} : $4011^{cal},2$.

2. $0^{gr},4593$ brut ; $0^{gr},4543$ réel.

$$\Delta t = 0^{\circ},771.$$

	cal
Chaleur dégagée.....	1850,0
Correction.....	29,5
	1820,5

Pour 1^{gr} : $4007^{cal},4$.

Moyenne des deux déterminations :

Chaleur de combustion pour 1^{gr} : $4009^{cal},3$, vers 14° ; ce qui fait pour les 650^{gr} de la formule empirique :

$$C^{56}H^{10}O^{38} + 84O = 28C^2O^4 + 5H^2O^2.$$

$2606^{Cal},5$ à volume constant.

2602^{Cal} à pression constante.

Pour les 374^{gr} de la formule $C^{32}H^{6}O^{22}$, on aurait :
1495^{Cal} à volume constant,
1492^{Cal} à pression constante,

Chaleur de formation depuis les éléments :

Oxyde graphitique électrique

$$56C + 10H + 38O = C^{56}H^{10}O^{38} :$$

Depuis le carbone diamant.....	$+ 383^{Cal}$
Depuis le carbone graphite.....	$+ 397^{Cal}$

Soit, pour $C^{2} = 12^{gr}$ diamant : $13^{Cal},7$.

Si nous comparons les chaleurs de formation des dérivés des divers graphites, nous pourrons observer d'abord que les chaleurs de combustion et de formation des divers oxydes graphitiques sont fort différentes les unes des autres et caractéristiques, soit qu'on les rapporte à l'unité de poids, soit qu'on les représente par des formules. Si nous cherchons à en comparer de plus près les chaleurs de formation, rapportons les composés, pour éviter toute hypothèse, à un même poids de carbone, tel que $C^{2} = 12^{gr}$.

Soient d'abord les deux oxydes pyrographitiques : leurs chaleurs de formation rapportées au même poids de carbone, $C^{2} = 12^{gr}$, sont $+ 4^{Cal},5$ et $+ 1^{Cal},4$, valeurs bien plus faibles que celles des oxydes générateurs. Ce qui signifie que l'oxyde de carbone et l'acide carbonique, formés au moment de la déflagration, n'ont pas dégagé l'intégralité de leur chaleur, mais qu'ils ont laissé une certaine réserve d'énergie dans le composé condensé et complémentaire : conformément à ce qui se passe dans un grand nombre de réactions pyrogénées.

Les chaleurs de formation des trois oxydes graphitiques eux-mêmes, rapportées à un même poids de carbone, sont représentées par les nombres respectifs $13^{Cal},9$; $12^{Cal},5$; $13^{Cal},7$: nombres fort voisins, malgré la différence con-

sidérable des doses d'oxygène fixées, lesquelles varient (en déduisant l'hydrogène à l'état d'eau) comme les nombres 4, 5 et 7. Cette similitude dans la chaleur dégagée par des oxydations aussi inégales caractérise plus profondément la spécialité des divers radicaux graphites et celle des oxydes qui en dérivent.

SUR LA POLARISATION ELLIPTIQUE DES RAYONS RÉFLÉCHIS ET TRANSMIS PAR LES LAMES MÉTALLIQUES MINCES;

PAR M. MESLIN.

INTRODUCTION.

Lorsqu'un faisceau lumineux tombe sur une surface polie, il se divise généralement en deux autres dont l'un change de direction et revient dans le premier milieu : c'est le faisceau réfléchi; l'autre suit une autre route et pénètre dans la deuxième substance : c'est le faisceau réfracté:

On s'est proposé depuis longtemps de chercher les modifications subies par le faisceau incident, c'est-à-dire les constitutions des faisceaux réfléchis et réfractés.

En premier lieu, pour simplifier cette recherche, on suppose que la lumière incidente est polarisée rectilignement; l'étude complète de ce cas suffit pour faire connaître ce qui se passe dans les cas les plus généraux où l'on a de la lumière polarisée circulairement, elliptiquement, ou enfin de la lumière naturelle.

En second lieu, on démontre qu'il suffit de savoir ce qui se produit lorsque la lumière est polarisée dans le plan d'incidence, puis dans le plan perpendiculaire, pour prévoir les phénomènes produits lorsque la lumière incidente est polarisée dans un azimut quelconque.

Soit donc une vibration polarisée dans le plan d'incidence; nous supposerons que son amplitude est égale à l'unité et que sa phase est nulle; il suffit pour cela de choisir une unité et une origine convenables. Elle sera représentée par

$$\sin 2\pi \frac{t}{T}.$$

L'expérience démontre que, dans ce cas, la lumière réfléchie (ainsi que la lumière réfractée, pour les corps transparents) est polarisée dans le même azimut principal; la vibration n'a donc pu subir que des modifications de période, d'amplitude et de phase; en appelant θ_1 la période, v l'amplitude et φ la phase, elle sera représentée par

$$v \sin\left(2\pi \frac{t}{\theta_1} - \varphi\right).$$

Soient θ_2, u, ψ les quantités qui caractérisent la vibration réfractée, on aura pour celle-ci

$$u \sin\left(2\pi \frac{t}{\theta_2} - \psi\right).$$

Si nous considérons de même une vibration incidente polarisée perpendiculairement au plan d'incidence et si nous désignons par θ'_1, v', φ', θ'_2, u', ψ' des quantités correspondantes de celles définies plus haut, les vibrations réfléchies et réfractées seront représentées par

$$v' \sin\left(2\pi \frac{t}{\theta'_1} - \varphi'\right) \quad \text{et} \quad u' \sin\left(2\pi \frac{t}{\theta'_2} - \psi'\right).$$

Tel est le problème envisagé dans toute sa généralité, et sa résolution exige la connaissance des douze quantités

$$\theta_1,\ v,\ \varphi,\ \theta_2,\ u,\ \psi,\ \theta'_1,\ v',\ \varphi',\ \theta'_2,\ u',\ \psi',$$

qui sont des fonctions dépendant de l'angle d'incidence, de la nature des milieux, de la longueur d'onde, etc.

Je vais rappeler les études qui ont été faites pour arriver à la connaissance de ces fonctions, ainsi que les résultats acquis, puis j'indiquerai les points particuliers que je me suis proposé de traiter.

Tout d'abord, dans la réflexion et dans la réfraction, la période reste la même, du moins lorsqu'on laisse de côté les substances dites phosphorescentes et fluorescentes; en écartant ces cas, on a donc

$$\theta_1 = \theta'_1 = \theta_2 = \theta'_2 = T;$$

il ne reste que les huit quantités v, u, φ, ψ, v', u', φ', ψ'. On a reconnu que les corps réflecteurs pouvaient être divisés en deux groupes : celui des substances vitreuses dont le verre est le type, et celui des substances métalliques. La première classe n'est d'ailleurs qu'un cas particulier de la dernière.

Prenons d'abord les substances vitreuses; sont compris dans cette catégorie tous les corps transparents peu réfringents, dont l'indice est inférieur à une certaine limite.

La théorie de Fresnel [1] et les premières recherches expérimentales ont montré que, pour ces corps, la phase reste la même, c'est-à-dire que l'on a

$$\varphi = \psi = \varphi' = \psi' = 0;$$

les formules deviennent donc

$$v \sin 2\pi \frac{t}{T}, \qquad u \sin 2\pi \frac{t}{T}, \qquad v' \sin 2\pi \frac{t}{T}, \qquad u' \sin 2\pi \frac{t}{T}.$$

---

[1] FRESNEL, *Mémoire sur les modifications que la réflexion imprime à la lumière*, 1817 (*Œuvres complètes*, t. I, p. 441 et 767).— *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XI, p. 393. — *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XLVI, p. 225.— *Mémoire sur la réflexion de la lumière*, 1817 (*Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XX, p. 195).— *Considérations mécaniques sur la polarisation de la lumière*, 1821 (*Œuvres complètes*, t. I, p. 640). — *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XVII, p. 190 et 312.

Faisons toutefois une remarque sur la validité de l'interprétation qu'on a donnée de ces expériences. Ce que l'on a vérifié, c'est que la vitesse est bien de la forme

$$a \sin 2\pi \frac{t}{T};$$

mais ce résultat peut s'interpréter de deux manières : en admettant que le changement de phase soit nul ou égal à π ; dans ce dernier cas, on a en effet pour la vitesse $v \sin\left(2\pi \frac{t}{T} + \pi\right)$, ce qui fait $-v \sin 2\pi \frac{t}{T}$, qui a la même forme que plus haut; mais cette seconde hypothèse se traduit par un changement de signe de l'amplitude. On peut donc supposer que la phase n'a pas varié, à condition de faire sur le signe de l'amplitude les changements nécessaires, afin, s'il y a lieu, de traduire ce fait que la variation a été de π.

C'est précisement ce qu'il faut faire lorsqu'on interprète les résultats de Fresnel; il admettait en effet que la vitesse était de la forme

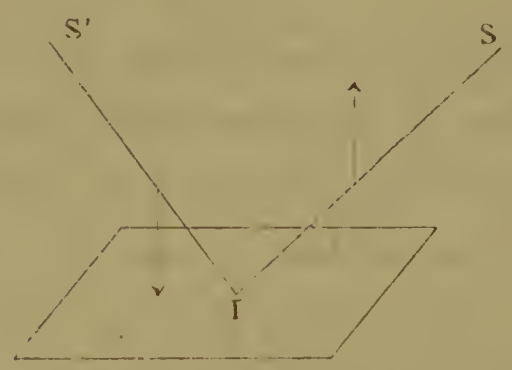
$$v \sin 2\pi \frac{t}{T},$$

et il calculait v qui se trouvait ainsi dépendre du changement de phase. On doit alors se reporter à la convention faite pour compter les valeurs positives des amplitudes, voir dans quel sens on doit porter l'amplitude trouvée, ce qui permet de savoir si la vibration modifiée est dirigée comme la vibration primitive. C'est à ce propos qu'on dit qu'il y a eu ou non *changement de signe,* locution qu'il importe de définir exactement. Voici les définitions adoptées par la plupart des physiciens.

Considérons de la lumière polarisée dans le plan d'incidence : les rayons réfléchis et réfractés seront polarisés dans ce même plan, les vibrations modifiées seront donc parallèles à la vibration primitive : on dit qu'il y a chan-

gement de signe, lorsque la vibration modifiée est dirigée en sens contraire de la vibration incidente au point où s'effectue la modification, c'est-à-dire lorsqu'elle est dirigée de l'autre côté du plan d'incidence (*fig.* 1): mais on peut

Fig. 1.



considérer que le cas où la lumière tombe normalement est un cas particulier du précédent : le changement de signe se trouvera donc défini de la même manière.

Considérons maintenant un rayon polarisé perpendiculairement au plan d'incidence que nous prendrons comme plan du tableau : la vibration est dirigée dans ce plan ; on suppose alors que, par une rotation convenable, on amène le rayon modifié dans le *prolongement* du rayon incident. Les vibrations deviennent alors parallèles. On considère les deux vibrations modifiées et incidentes au point de la surface (*fig.* 2) et l'on adopte la même convention que plus haut.

Cela signifie, en somme, que si le changement de direc-

Fig. 2.

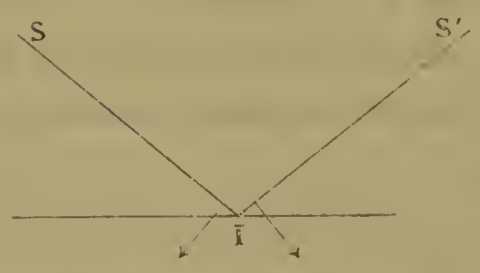
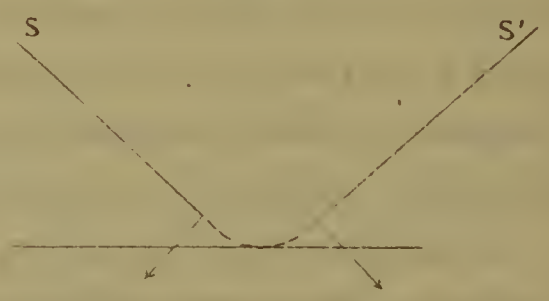


Fig. 3.



tion se faisait d'une façon insensible par une courbe qui raccorderait les deux rayons (*fig.* 3), on admettrait qu'il

n'y a pas de changement de signe lorsque la vibration reste du même côté du rayon pour un observateur couché sur ce rayon dans la partie intermédiaire.

Ces conventions, qui semblent assez naturelles, amènent cependant à des contradictions.

En effet, si le rayon incident est normal, ce qui est un cas particulier de ce deuxième cas, nous sommes amenés à dire qu'il n'y a pas changement de signe, lorsque les deux vibrations sont dirigées en sens contraire. De telle sorte que la convention de signe pour l'incidence normale change lorsqu'on considère cette incidence normale comme dérivant du premier ou du deuxième cas, et les formules relatives à ces deux cas, qui devraient devenir identiques pour l'incidence normale, ne le deviennent pas. C'est une autre façon de concevoir le retournement de l'observateur indiqué par M. Mouton [1].

Je montrerai plus bas que le défaut de la convention précédente peut disparaître, à condition de tenir compte du changement de phase.

Voici maintenant les formules qui sont le résultat des travaux de Fresnel :

$$v = -\frac{\sin(i-r)}{\sin(i+r)}, \qquad u = \frac{2\sin r\cos i}{\sin(i+r)},$$

$$v' = \frac{\operatorname{tang}(i-r)}{\operatorname{tang}(i+r)}, \qquad u' = \frac{2\sin r\cos i}{\sin(i+r)\cos(i-r)}.$$

Ces formules sont établies, avec les conventions précédentes, en supposant que la phase n'ait pas varié; elles montrent que, pour les vibrations réfractées, il n'y a pas de changement de signe; pour la réflexion [2], il y a toujours

---

[1] MOUTON, *Journal de Physique*, 1re série, t. VII, p. 158.

[2] Ici et dans tout ce qui suit, nous nous bornons au cas où la réflexion se produit sur un milieu plus réfringent, c'est-à-dire que i est toujours l'angle compté dans le milieu le moins réfringent.

changement de signe si la lumière est polarisée dans le plan d'incidence, et, si la lumière est polarisée perpendiculairement à ce plan, il y a ou non changement de signe suivant que $i + r$ est supérieur ou inférieur à 90°; c'est-à-dire suivant que i est supérieur ou inférieur à une certaine valeur i'. Ces formules ont été l'objet de vérifications très nombreuses qui ont porté surtout sur des mesures d'intensités ou sur des mesures de rotations de plan de polarisation. Elles sont trop anciennes et trop connues pour que j'en indique le détail. Jusqu'à ces dernières années, aucune de ces vérifications n'avait porté sur le *signe* des quantités v et v', c'est-à-dire sur le changement de signe de la vibration, ou, ce qui revient au même, sur la valeur à choisir de 0 ou de π pour la variation de phase. Fresnel (1) avait cependant indiqué une expérience qui n'avait pas été répétée, bien qu'elle fût propre à jeter la lumière sur ce point; en voici le principe :

Pour montrer le changement de signe produit par une réflexion, on produira une deuxième réflexion analogue à la première; par suite du nouveau changement de signe, la vibration devra être dirigée comme la première, les faisceaux qui auront subi une ou deux réflexions présenteront donc l'un sur l'autre une différence de marche qu'un appareil permettra d'estimer.

M. Mascart (2) a repris dernièrement cette expérience, en la modifiant convenablement; le résultat est entièrement conforme aux prévisions de Fresnel.

Aussi je crois qu'il est préférable de tenir compte de ces expériences qui peuvent être faites avant toute autre recherche sur ce sujet, et, en les introduisant immédiatement au début de la théorie de Fresnel, de modifier ainsi les formules finales :

---

(1) Fresnel, *Œuvres*, t. I, p. 703.

(2) Mascart, *Journal de Physique*, 2e série, t. VII, p. 183.

On dira que, dans le cas où la lumière est polarisée dans le plan d'incidence, la nouvelle phase est égale à π (c'est la traduction même de l'expérience précédente) ou, ce qui revient au même, qu'il y a un retard égal à une demi-longueur d'onde, la valeur de ν étant toujours positive et donnée par la formule $\nu = \frac{\sin(i-r)}{\sin(i+r)}$.

Si la lumière est polarisée perpendiculairement, on a alors des résultats différents, suivant que l'incidence est normale ou rasante :

Si l'incidence est normale ou même inférieure à la limite i', on dira que la phase est égale à π; si l'incidence est rasante ou supérieure à i', on dira que la phase est égale à zéro ou à 2π, comme si cette phase, variant avec l'angle d'incidence, augmentait ou diminuait tout d'un coup de π lorsque l'incidence passe par la valeur i'. Cette notation est en effet conforme à l'expérience; car les travaux de Jamin [1] ont mis cette variation en évidence, en montrant d'ailleurs que ce changement n'était pas aussi brusque qu'on le pensait, car il a lieu dans un intervalle de quelques degrés et le phénomène est continu.

Jamin a enfin reconnu que cette variation pouvait être un accroissement ou une diminution de phase.

C'est un accroissement pour les substances d'indice supérieur à 1,41 : pour ces substances, dites *positives,* la phase sera de 2π.

C'est une diminution pour les substances d'indice inférieur à 1,41 : pour ces substances, dites *négatives,* la phase sera égale à zéro.

En se bornant aux substances positives, on peut donc dire qu'il y a sous toutes les incidences un retard d'une demi-longueur d'onde pour la vibration qui s'exécute per-

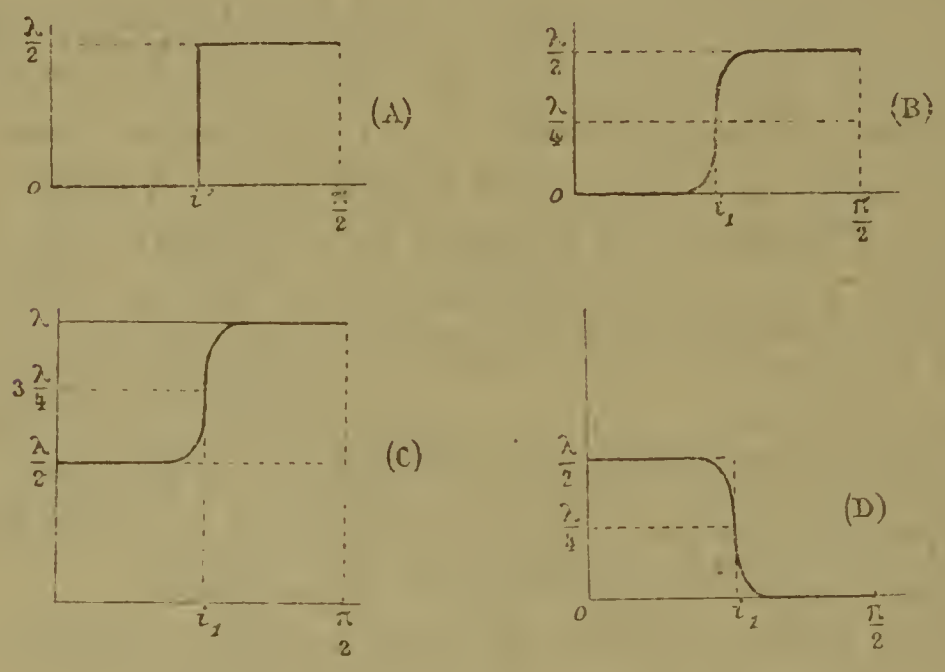
---

[1] JAMIN, *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. XXIX, p. 263.

pendiculairement au plan d'incidence, et pour l'autre vibration un retard qui est d'une demi-longueur d'onde sous l'incidence normale, et d'une longueur d'onde entière sous l'incidence rasante; ce retard croît dans un intervalle de quelques degrés pour passer de $\frac{\lambda}{2}$ à λ.

On peut représenter graphiquement ce phénomène en portant en abscisses les angles et en ordonnées les retards (*fig.* 4).

Fig. 4.



La courbe (A) représente les résultats antérieurs aux expériences de Jamin; la courbe (B) représente ces expériences avec l'interprétation généralement admise; les courbes (C) et (D) représentent ces mêmes expériences pour les substances positives et négatives, avec l'interprétation donnée plus haut.

Ces résultats relatifs au changement de phase peuvent encore être considérés d'une autre manière qu'il nous sera utile d'envisager plus loin.

Prenons les deux vibrations sous leur forme générale

$$v \sin\left(2\pi \frac{t}{T} - \varphi\right), \qquad v' \sin\left(2\pi \frac{t}{T} - \varphi'\right)$$

ou

$$v \sin 2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{d}{\lambda}\right), \qquad v' \sin 2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{d'}{\lambda}\right).$$

On peut se proposer d'étudier la quantité $\varphi' - \varphi$, c'est-à-dire le retard d'une des vibrations par rapport à l'autre.

On a

$$\varphi' - \varphi = 2\pi \frac{d' - d}{\lambda};$$

posons

$$\frac{d' - d}{\lambda} = D,$$

D sera le retard évalué en fraction de la longueur d'onde, et cette quantité est directement accessible à l'expérience.

D'après la théorie de Fresnel, on a

Pour les incidences inférieures à i' : $d = 0$, $d' = 0$
c'est-à-dire..... $D = 0$.

Pour les incidences supérieures à i' : $d = 0$, $d' = \frac{\lambda}{2}$
c'est-à-dire..... $D = \frac{1}{2}$.

Avec l'autre convention indiquée, on a

Pour les incidences inférieures à i' : $d = \frac{\lambda}{2}$, $d' = \frac{\lambda}{2}$
c'est-à-dire..... $D = 0$.

Pour les incidences supérieures à i' : $d = \frac{\lambda}{2}$, $d' = \lambda$ ou 0
c'est-à-dire..... $D = \pm\frac{1}{2}$

On arrive donc dans les deux cas à la même conclusion, à savoir que le retard $d' - d$ est nul sous l'incidence normale et égal à une demi-longeur d'onde sous l'incidence rasante, l'accroissement ayant lieu rapidement aux environs de la valeur i'. Or ceci est facile à vérifier par ce fait que tout rayon polarisé rectilignement dans un azimut quelconque donne un rayon polarisé rectilignement; si, au

contraire, il y avait un retard différent de o ou $\frac{\lambda}{2}$, on aurait un rayon polarisé elliptiquement, ce qu'on n'a pas constaté, en faisant abstraction de ce qui se passe pour les incidences voisines de i'.

Et c'est précisement en constatant une polarisation elliptique dans le voisinage de i' qu'on peut conclure avec Jamin que ce retard croît de zéro à une demi-longueur d'onde en passant d'une façon continue par les valeurs intermédiaires; mais ceci n'a lieu que dans un intervalle de quelques degrés; en dehors de cet intervalle, les résultats sont conformes à ce qui a été énoncé plus haut.

Quant aux valeurs de v, v', u et u', elles ont été l'objet de vérifications qui confirment la théorie; l'expérience et les formules montrent, entre autres résultats, que lorsque i croît de 0° à 90°, v croît constamment, tandis que v' décroît d'abord, passe par un minimum *nul* pour $i + v = 90$ et croît en valeur absolue jusqu'à l'incidence rasante (*fig.* 5); c'est au moment de ce minimum que l'incidence a cette valeur particulière i', qui correspond au changement de signe ou à la variation de la phase, suivant la théorie adoptée.

Fig. 5.

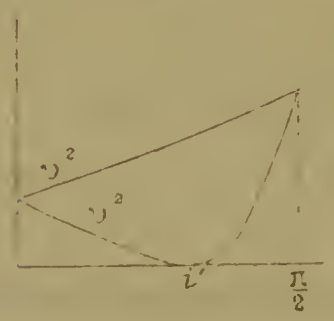
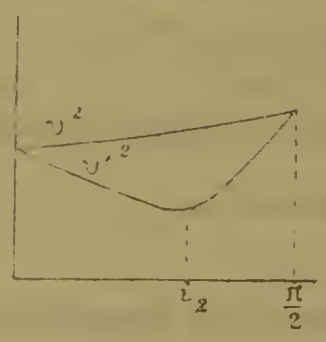


Fig. 6.



Enfin, Fresnel admet que ψ et ψ' sont nuls, et l'expérience ne contredit pas cette hypothèse.

En résumé, pour les corps vitreux, les quantités caractéristiques sont connues à la fois par la théorie et par l'expérience.

L'étude des métaux est loin d'être aussi avancée.

Remarquons tout d'abord qu'on s'est presque toujours occupé de plaques métalliques ayant une épaisseur telle qu'elles étaient opaques, et il suffit, pour cela, d'une fraction très faible de millimètre; dans ces conditions, il n'y a pas lieu de parler du faisceau réfracté, et l'on n'a plus qu'à considérer les deux vibrations

$$v \sin 2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{d}{\lambda}\right) \quad \text{et} \quad v' \sin 2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{d'}{\lambda}\right),$$

c'est-à-dire à déterminer v, v' et d, d'.

La question a été traitée par Cauchy ([1]), qui a donné des formules permettant de résoudre le problème.

Jamin ([2]) a tiré parti de ces formules pour les soumettre à une sorte de vérification expérimentale. Il avait déterminé par l'expérience les quantités v, v' et la différence $d' - d$, et il compara leurs valeurs aux expressions que les formules de Cauchy lui fournissaient pour ces quantités. Je n'insisterai pas sur la théorie de Cauchy, clairement résumée dans les Œuvres de Verdet ([3]), ni sur les modes de transformations et de calculs employés par Jamin; ces patientes recherches sont indiquées dans le travail de Jamin. La concordance était suffisante, eu égard au degré de précision des expériences, degré de précision dont il va être question.

([1]) CAUCHY, *Journal de Liouville*, 1re série, t. VII, p. 338. — *Mémoires de l'Académie*, t. X, p. 293. — *Mémoires de l'Institut*, t. VI, p. 393; t. VII, p. 125 et 142; t. XVII, p. 26. — *Comptes rendus*, t. II, p. 201; t. VII, p. 953, 1044; t. VIII, p. 7, 39, 114, 146, 189, 229, 272, 553, 985; t. IX, p. 726; t. XV, p. 418, 542; t. XXII, p. 17, 29; t. XXIV, p. 284; t. XXVI, p. 86; t. XXVIII, p. 25, 29, 57; t. XXXI, p. 60, 225, 257, 297, 582, 666, 766.

([2]) JAMIN, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIX, p. 296.

([3]) VERDET, *Œuvres*, *Optique physique*, t. II, p. 575.

Voici le résumé de ces résultats :

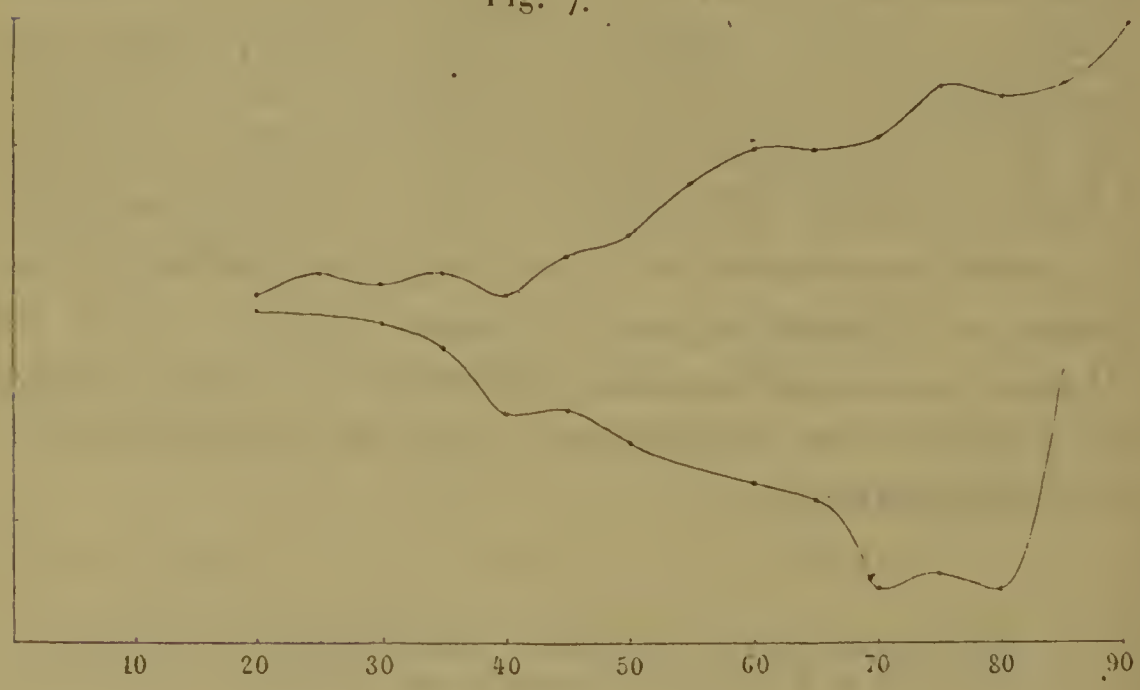
1° ν va en augmentant constamment depuis l'incidence normale jusqu'à l'incidence rasante; son augmentation est d'ailleurs assez faible par rapport à sa valeur finale, qui est l'unité.

2° ν' va d'abord en diminuant, à partir de l'incidence normale jusqu'à une valeur minimum, pour un angle i_2, à partir duquel il croît jusqu'à l'incidence rasante, pour atteindre, comme ν, la valeur 1 (*fig.* 6).

D'ailleurs, ces courbes représentent la marche générale du phénomène, en tenant compte de l'incertitude et du peu de précision de certaines de ces expériences.

Pour se faire une idée de cette incertitude, il suffit de jeter les yeux sur les courbes que j'ai construites d'après les résultats de Jamin [1], relatifs à l'acier (*fig.* 7)

Fig. 7.



(les ordonnées ont été diminuées d'une quantité constante); les autres métaux présentent, d'ailleurs, des écarts aussi considérables. On voit ainsi combien il était inutile d'é-

[1] JAMIN, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIX, p. 304.

valuer les angles avec précision, une approximation de 1° étant plus que suffisante : il ne faut donc pas s'étonner du procédé employé ; on eût pu même simplifier les lectures et les calculs.

Dans d'autres expériences beaucoup plus précises, Jamin s'est occupé de la mesure de $\frac{v'}{v}$, et les résultats pouvaient servir à la vérification des expériences précédentes ; on trouve évidemment que $\frac{v'}{v}$ va en diminuant et passe par un minimum pour une valeur i_3 de l'incidence ; cette valeur i_3 est théoriquement différente de i_2 ; mais la variation de v étant très faible, le minimum de $\frac{v'}{v}$ correspond sensiblement au minimum de v'. Soient v'_3 et v_3 les valeurs de v et de v' au minimum de $\frac{v'}{v}$ pour l'angle i_3; Jamin a mesuré, pour différents métaux, les valeurs de i_3 et de $\frac{v'_3}{v_3}$; ces deux quantités sont celles qui, dans la théorie de Cauchy, peuvent servir à caractériser chaque métal.

Enfin, $\frac{v'}{v}$ a été mesuré par M. Mouton (1) dans le cas des radiations obscures : il a obtenu des résultats analogues.

Quant aux changements de phase d et d', ils n'ont pas été, dans le cas général, l'objet de mesures directes. Jamin et de Sénarmont avaient essayé d'utiliser pour cette mesure les anneaux de Newton, formés entre une lentille de verre et la plaque métallique, en éclairant le tout avec de la lumière polarisée dans l'un des plans principaux ; ils ne furent conduits à aucun résultat précis (2). Jamin se contenta d'évaluer par une autre méthode la différence

---

(1) MOUTON, *Journal de Physique*, 2e série, t. VII, p. 157, et t. VIII, p. 393.

(2) JAMIN, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVI, p. 158.

$d' - d$, et il constata que cette différence croît de zéro à $\frac{\lambda}{2}$, lorsque l'incidence varie de 0 à 90°; elle varie donc dans les mêmes limites que pour les substances vitreuses; mais elle croît lentement dans tout l'intervalle de 90°, au lieu d'augmenter brusquement dans un intervalle de quelques degrés (*fig.* 8 et 9).

Fig. 8.

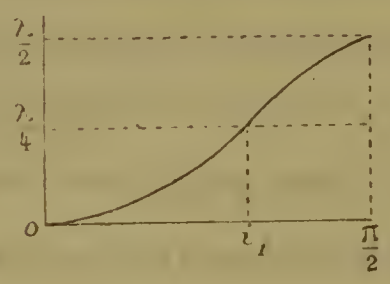
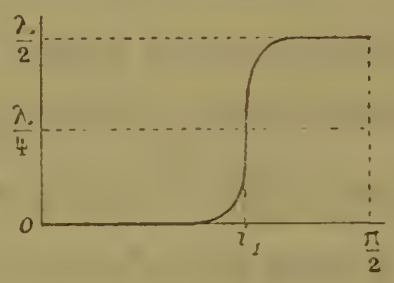


Fig. 9.



Ces courbes montrent comment la réflexion vitreuse est un cas particulier de la réflexion métallique. Désignons par i_1 l'angle sous lequel le retard est égal à $\frac{1}{4}$ de longueur d'onde; cet angle joue un rôle important dans l'étude de la réflexion. Jamin a trouvé qu'il coïncidait avec l'un des deux angles dont il a été déjà parlé, et, d'après les termes de son premier Mémoire, il semble le considérer comme identique avec l'angle i_2, qu'il appelle (improprement) *angle de polarisation maximum;* le peu de précision des mesures et la faible différence des angles i_2 et i_3 empêchent de considérer ce fait comme établi, il est même probable qu'il est erroné.

En effet, M. Mouton [1] a mesuré, dans le cas des radiations obscures, ce même retard, ainsi que le rapport $\frac{v'}{v}$, et ses Tableaux d'expériences indiquent que le minimum du rapport a lieu au moment même où le retard est de $\frac{1}{4}$ de longueur d'onde. Il a, en outre, étudié comment

---

[1] Mouton, *loc. cit.*

ces quantités variaient avec la longueur d'onde de la lumière considérée.

Presque tous les Traités d'Optique font sur ces trois angles des confusions regrettables. Il importe, comme Billet [1] le fait remarquer avec insistance, de distinguer :

1° L'angle i_2, pour lequel φ' est minimum ;

2° L'angle i_3, pour lequel $\frac{\varphi'}{\varphi}$ est minimum et qu'on peut appeler, avec Brewster, *angle de polarisation maximum*, la proportion de lumière polarisée étant $\frac{1-\left(\frac{\varphi'}{\varphi}\right)^2}{1+\left(\frac{\varphi'}{\varphi}\right)^2}$;

3° L'angle i_1, pour lequel le retard des deux composantes principales est de $\frac{\lambda}{4}$ et qu'on appelle *incidence principale*.

Les expériences de Jamin montrent que ces trois angles sont voisins les uns des autres ; celles de M. Mouton montrent que i_1 et i_3 coïncident très sensiblement, et les formules de Cauchy indiquent cette quasi-coïncidence. Quant aux quantités φ et φ', ou d et d', on ne s'est guère occupé de leur mesure que dans le cas particulier où la réflexion se fait normalement. M. Wiener, dans un Mémoire publié dans les *Annales de Wiedemann* [2], et que j'ai analysé dans le *Journal de Physique* [3], détermine pour l'argent seulement, déposé sur du verre, la valeur du retard par rapport au retard produit sur le verre, c'est-à-dire l'excès de ces deux retards l'un sur l'autre, et cela dans le cas de l'incidence normale. C'est ainsi qu'il trouve que ce retard est de 0,8 de demi-longueur d'onde. Il a étudié ensuite comment il variait lorsque l'épaisseur devenait de

---

(1) BILLET, *Optique physique*, t. II, p. 132.
(2) WIENER, *Annales de Wiedemann*, t. XXXI, p. 629.
(3) WIENER, *Journal de Physique*, 2e série, t. VII, p. 212.

plus en plus faible, jusqu'à être nulle, et il a constaté que ce retard diminuait aussi jusqu'à zéro.

Jusqu'à présent, on n'a guère considéré les quantités u, u', ψ, ψ', qui ne sont point accessibles à l'expérience dans le cas général, le rayon réfracté étant éteint dès que l'épaisseur a une valeur de quelques microns.

On peut alors se demander ce qui arriverait si l'on diminuait l'épaisseur jusqu'à ce que la lumière pût traverser la plaque métallique sans être trop affaiblie, de manière que u et u' aient encore des valeurs sensibles. On est alors forcé d'étudier ce qui s'est produit après que la lumière est sortie de la lame métallique, c'est-à-dire après deux réfractions, l'une à l'entrée, l'autre à la sortie.

On peut se proposer de chercher comment varient les amplitudes, les phases ou le retard avec la nature du métal, la longueur d'onde, etc.

D'ailleurs, ces quantités peuvent dépendre de l'épaisseur traversée.

En effet, il est naturel d'admettre que les phénomènes de la réflexion et de la réfraction ne se produisent pas exactement sur la surface de séparation des deux milieux; remarquons, d'ailleurs, que rien n'est moins bien défini que la surface qui termine un milieu; car, à cause de l'existence des molécules, de la discontinuité de la matière et des pores moléculaires, cette surface ne doit nullement ressembler à ce que l'on s'imagine habituellement et à ce que l'expérience journalière nous apprend. Nous considérerons la surface terminale comme une surface enveloppe des molécules terminales, et il est inutile de préciser davantage lorsqu'on n'a pas à s'occuper de grandeurs égales aux distances moléculaires.

Ceci posé, on conçoit que la réfraction et la réflexion se produisent dans une petite épaisseur.

Pour la réflexion vitreuse, Fresnel ne l'a pas admis dans le cas général; mais, dans le cas particulier de la réflexion totale, plusieurs expériences (1) lui firent penser que sa première hypothèse n'était plus exacte et que c'était cette inexactitude qui pouvait donner aux solutions une forme imaginaire : on constate que dans la réflexion totale l'épaisseur voisine de la surface de séparation intervient en même temps qu'un retard se manifeste entre les deux composantes; il est naturel de penser que dans la réflexion métallique, où l'on observe un pareil retard, les épaisseurs voisines interviennent également.

Supposons que le phénomène de la réflexion se produise dans une épaisseur ε; tant que la lame aura une épaisseur supérieure à ε, le retard ne dépendra pas de l'épaisseur, mais le phénomène sera modifié pour les épaisseurs inférieures, puisque la réflexion aura lieu d'une façon incomplète; le retard observé dépendra donc de l'épaisseur et l'on conçoit qu'en la diminuant jusqu'à ce que le phénomène en dépende, on pourra connaître la quantité ε. C'est un des points sur lesquels je me suis proposé d'apporter quelque éclaircissement.

La question n'a été qu'effleurée par M. Mascart (2), qui a déterminé les angles d'incidences principales de l'argent déposé sur verre en couches de moins en moins épaisses.

Il a constaté la variation de cet angle avec l'épaisseur et reconnu qu'il tendait vers l'angle de polarisation totale de la lame de verre.

Mais on peut aussi considérer la réfraction à travers une lame métallique mince, réfraction qui se produit à l'entrée

---

(1) FRESNEL, *Œuvres complètes*, t. I, p. 447, 767. — *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XLVI, p. 225.

(2) MASCART, *Comptes rendus*, 1873, t. LXXVI, p. 886.

et à la sortie dans des épaisseurs ε', ε''; les deux composantes présenteront un retard qui dépendra de l'épaisseur, lorsque celle-ci deviendra inférieure à $\varepsilon' + \varepsilon''$. Mais, tandis que l'étude relative à la réflexion est toujours possible, celle qui se rapporte à la transmission ne peut se faire que si la couche métallique laisse passer la lumière sous cette épaisseur $\varepsilon' + \varepsilon''$; il y a là une condition nécessaire sur laquelle l'expérimentateur n'a aucune action.

Voici donc la marche que l'on doit suivre dans cette étude :

1° Prendre des lames métalliques de plus en plus minces jusqu'à ce qu'elles soient traversées par la lumière.

2° Constater si les deux composantes principales de cette lumière présentent un retard.

3° Chercher si ce retard dépend de l'épaisseur. S'il en dépend, c'est que $\varepsilon' + \varepsilon''$ est supérieur à cette épaisseur et, par conséquent, n'est point accessible à l'expérience par ce procédé; si au contraire il en est indépendant, il reste à faire diminuer l'épaisseur jusqu'à ce qu'on observe cette dépendance.

Depuis fort longtemps, le premier point a été atteint: on sait que par le battage on obtient des feuilles d'or transparentes.

Faraday (1) a constaté le deuxième point, c'est-à-dire la polarisation elliptique par transmission à l'aide des feuilles d'or battu.

J'ai voulu compléter cette étude en reprenant les travaux de Quincke (2) sur ce même sujet.

En résumé, je me suis proposé d'étudier la polarisation elliptique produite par la réflexion et la transmission à

(1) Faraday, *Recherches expérimentales*, t. IV, p. 391, et *Phil. Trans.*, 1857, p. 145.

(2) Quincke, *Annales de Poggendorf*, mars 1863, t. CXIX, p. 368.

travers les métaux en couches minces, de voir comment les deux retards $\varphi - \varphi'$ et $\psi - \psi'$ variaient avec l'épaisseur, avec l'angle, et quelles relations ils présentaient entre eux, sous un même angle. Pour éviter des coïncidences, j'ai opéré sur deux métaux ; il y aurait donc lieu de généraliser cette étude pour d'autres métaux et d'étudier au même point de vue les quantités ν et ν' dont je ne me suis point occupé.

J'ai pensé répondre en partie à un souhait que Verdet exprimait dans son cours ([1]); il pensait que l'étude de la transmission de la lumière à travers les métaux éclaircirait la théorie de la réflexion métallique. J'ai cherché en effet à relier ces deux phénomènes en présentant une théorie nouvelle de la réflexion.

Je tiens à remercier de son extrême obligeance M. Garbe, sur les conseils de qui j'ai entrepris cette étude à la Faculté des Sciences de Poitiers.

Je lui suis particulièrement reconnaissant de l'hospitalité qu'il a bien voulu m'accorder dans son laboratoire personnel ; je n'aurais pu sans cela entreprendre le moindre travail en raison de l'exiguïté des locaux et du petit nombre des salles d'expériences ; je le remercie enfin de toutes les facilités qu'il m'a si obligeamment accordées. Ceux qui ont travaillé dans les laboratoires de province en apprécieront surtout la valeur.

Voici l'ordre adopté dans cette exposition :

La première Partie comprend les recherches expérimentales.

Le premier Chapitre est consacré aux lames métalliques employées, à leur fabrication et à leur disposition dans l'appareil ;

([1]) VERDET, *Œuvres complètes, Leçons d'Optique physique*, t. II, p. 594.

Le deuxième, à l'évaluation des épaisseurs et à la mesure du retard;

Le troisième, au réglage de l'appareil;

Le quatrième, à la mesure des incidences;

Le cinquième, à l'exposé des résultats.

La seconde Partie comprend l'interprétation de ces résultats et un essai sur la théorie mathématique de la réflexion.

L'appareil que j'ai employé était à peu près le même que celui dont s'est servi Jamin; il était d'ailleurs susceptible de donner une précision bien supérieure à celle dont on avait besoin; c'est ainsi que le cercle permettait d'évaluer les dix secondes; aussi je n'ai utilisé cette précision que pour le réglage général de l'appareil.

PREMIÈRE PARTIE.

CHAPITRE I.

LAMES MÉTALLIQUES EMPLOYÉES.

La faible épaisseur que l'on doit donner à ces lames métalliques limite forcément le nombre des métaux que l'on peut étudier, et nous contraint tout d'abord de nous adresser aux lames minces obtenues par le battage, c'est-à-dire aux lames d'or, d'argent, de cuivre, de platine, d'aluminium; il importe ensuite de pouvoir faire varier pour ainsi dire à volonté l'épaisseur de ces lames; j'ai songé à atteindre ce résultat en déposant des métaux par des précipitations chimiques sur des lames de verre; l'or et l'argent sont ceux qui se prêtent le plus facilement à ce genre de dépôt. C'est

pourquoi j'ai eu recours à ces métaux que j'ai étudiés sous des épaisseurs très diverses.

J'ai d'abord employé les feuilles d'or battu que l'on trouve dans le commerce, où elles sont utilisées par les doreurs; on les trouve en cahiers dont les numéros indiquent le plus ou moins grand degré de pureté, c'est-à-dire un titre en or fin plus ou moins considérable; on trouve des feuilles d'or de deux couleurs différentes, les unes sont jaune rougeâtre, les autres ont une teinte verte.

Ces dernières contiennent une petite proportion d'argent comme l'analyse me l'a démontré; c'est ce qui modifie la couleur. On verra dans les Tableaux cités plus loin que les propriétés optiques étaient également modifiées; il y a donc lieu d'écarter avec soin les impuretés et d'opérer sur un métal défini. Aussi chaque fois que j'avais terminé sur une telle feuille mes déterminations optiques, je la dissolvais pour rechercher l'argent, le cuivre, le fer qui auraient pu s'y trouver; j'ai rencontré bon nombre de ces lames que l'on peut considérer comme pures, et je n'ai conservé que les résultats relatifs à celles-ci. Ces analyses ont été effectuées au laboratoire de M. Isambert, qui a bien voulu m'aider de ses conseils, ce dont je le remercie particulièrement.

Je n'ai trouvé à la surface des feuilles qu'un peu de colcotar provenant sans doute de la poudre qu'on répand entre les feuilles des cahiers et qui y adhère la plupart du temps.

On pourrait craindre que ces feuilles ne fussent percées de trous et que la diffraction par ces ouvertures ne vînt compliquer les phénomènes.

J'ai examiné au microscope ces feuilles, afin de me rendre compte de ces trous, de leurs dimensions et de leur nombre; ils sont distribués très irrégulièrement, et dans certaines régions ils existent en bien plus grand nombre que dans

d'autres; on peut donc, par une étude préalable, écarter les feuilles trop troucées; d'ailleurs, des régions très différentes au point de vue du nombre des trous m'ont donné des résultats absolument comparables pour le phénomène que j'étudiais; je pense donc qu'on peut écarter facilement cette difficulté.

En troisième lieu, on peut penser que les lames n'ont pas dans toute leur étendue une épaisseur constante, à cause même de la manière dont elles ont été obtenues.

En les regardant en effet par transparence, on aperçoit la trace du coup de pilon; le milieu est plus clair et l'on voit des sillons clairs rayonnant vers la périphérie; on peut, en examinant un assez grand nombre de ces feuilles, en trouver de très régulières : je n'ai d'ailleurs utilisé que les portions centrales de ces feuilles, où l'épaisseur semble constante, et la mesure de l'épaisseur au milieu et sur les bords ne m'a pas donné de résultats trop différents en raison de l'approximation que je pouvais chercher.

Après avoir levé ces difficultés, il me reste à indiquer par quel moyen je maintenais ces feuilles pendant les expériences. On sait combien elles sont difficiles à manier à cause de leur grande légèreté; ainsi, celles que j'ai employées avaient des poids voisins de 5^{mgr}, la largeur et la longueur étant de 83^{mm} et 43^{mm}; la moindre agitation de l'air y produit des déchirures et des plis que l'on ne peut que difficilement enlever, à cause de l'impossibilité d'y toucher avec les doigts ou avec des pinces. Voici le procédé employé par Quincke[1]: il faisait glisser la feuille de façon à l'étendre à la surface de l'eau (il prenait de l'eau distillée), puis il plongeait dans l'eau un cadre avec lequel il soulevait la feuille par ses quatre bords; il laissait l'eau s'évaporer; la feuille ainsi obtenue n'était jamais plane, elle

---

[1] Quincke, *loc. cit.*

était bombée au milieu, ce qui donnait une incertitude sur la valeur des angles d'incidence : d'ailleurs l'eau pouvait modifier l'état physique de la surface et changer ses propriétés. Quincke a constaté que les résultats obtenus étaient différents lorsqu'on étudiait cette feuille dès qu'elle était fixée sur le support ou si l'on attendait quelque temps.

Pour éviter ces plis, j'ai songé à soutenir la feuille par un seul de ses bords, le bord supérieur, et à la laisser pendre à la façon d'un rideau.

Pour arriver à ce résultat, je coupe d'abord la feuille de la dimension convenable en prenant la partie centrale; il est commode de se servir pour cela de l'appareil employé par les doreurs, c'est-à-dire d'un couteau spécial et d'un coussin recouvert d'une peau de chamois, protégé par une sorte de capote des agitations de l'air ([1]).

Lorsque la feuille a été coupée, je l'étale sur un cahier de papier bien plan, j'appuie sur le bord de la feuille une petite règle de cuivre tenue au milieu par un bouton, et je soulève le tout en tirant en avant; la feuille d'or se fixe à la règle sur laquelle on a mis préalablement un peu de colle et, si elle n'est pas retenue par quelque adhérence au papier inférieur, elle s'enlève facilement. On retourne la règle pour laisser pendre la feuille, qui retombe au bout d'un instant, à moins que les angles inférieurs ne soient venus toucher à la règle où ils se fixent sans qu'il soit facile de les détacher. On voit par là même que beaucoup de tentatives doivent être infructueuses.

Une telle feuille est sensible aux plus faibles agitations

([1]) Les ouvriers qui manient ces feuilles ont d'ailleurs des procédés qu'il est bon d'imiter en s'exerçant sous leur direction. C'est ainsi qu'on évite l'agitation produite par le souffle en ayant soin de mettre devant la bouche une feuille de papier que l'on conserve à l'aide d'une épingle piquée dans cette feuille et que l'on retient entre les dents.

de l'air : pour l'en préserver, j'emploie une boîte métallique qui a la forme d'un cube (*fig.* 10) dont le couvercle est au-dessus de la règle AB qui soutient la feuille F, de telle sorte qu'à l'aide du bouton D, on soutient à la fois le couvercle et la règle ; je descends la feuille dans cette boîte qui se trouve fermée par le couvercle, que j'y fixe par quatre vis placées aux quatre angles.

Deux des faces opposées de la boîte sont percées d'ouvertures circulaires C, C′, et fermées par des glaces à faces bien parallèles : ces lames avaient été travaillées avec soin par M. Laurent.

Dans ces conditions, la feuille est complètement à l'abri des agitations de l'air et elle est très facile à manier.

Fig. 10.

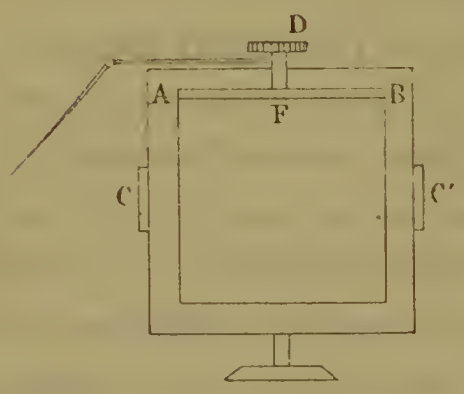
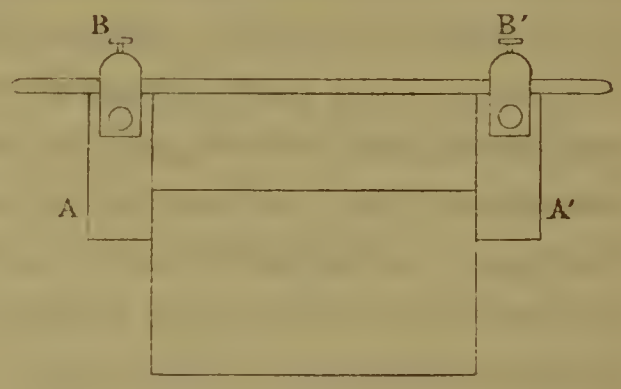


Fig. 11.



On peut la placer dans tous les azimuts ; il suffit pour cela d'agir sur le bouton qui commande la règle à travers le couvercle de la boîte, on peut alors la tourner rapidement sans prendre de précautions spéciales.

J'ai constaté sur ces lames minces le retard que je me proposais d'étudier : les premières expériences approchées ont semblé me montrer que le retard ne dépendait pas de l'épaisseur ; il était pour ainsi dire acquis ; il fallait donc, pour poursuivre l'étude, avoir recours à des couches plus minces. C'est d'ailleurs une circonstance fort heureuse ;

car, s'il avait fallu s'adresser à des couches plus épaisses, on eût été arrêté par leur opacité.

J'ai obtenu ces couches minces en déposant de l'or sur du verre par précipitation chimique; je les ai produites moi-même en employant le procédé de Wernicke (1) modifié par M. Bœttger (2); cette modification permet d'opérer bien plus rapidement.

J'ai employé un lingot d'or du poids de $5^{gr},75$; il m'avait été donné par M. Garbe et avait été préparé par M. Debray lui-même; sa pureté n'était donc pas douteuse.

Tout en suivant les indications antérieures, j'ai modifié la position de la lame qu'il s'agissait de dorer; j'employais d'abord des cuves où la lame placée horizontalement était appuyée sur deux petites lames de verre fixées verticalement dans la paraffine qui formait le fond de la cuve; dans ce cas, j'observais des taches et des dépôts d'une boue d'or qui disparaissaient lorsque les dorures étaient faites verticalement; j'ai alors pris des cuves de formes différentes que je faisais avec des lames de verre jointes par un bitume. Dans cette position, il faut prendre quelques précautions pour que la dorure soit régulière; il faut que la lame soit vers le milieu de la cuve, à une distance suffisante de la surface libre et du fond où se déposent les boues du métal. J'ai essayé d'employer une sorte de pince pour prendre les lames, les plonger, les retirer et les laver sans les toucher; j'ai d'abord utilisé un bec à pied dont je recouvrais les parties plongées par un vernis protecteur pour éviter l'attaque du métal; mais ces vernis étaient eux-mêmes détruits : il eût fallu que toutes les parties plongées fussent en verre.

Pour arriver à ce résultat, je me suis servi d'un appareil

---

(1) WERNICKE, *Poggendorff's Annalen*, t. CXXXIII. p. 184; 1868.

(2) BŒTTGER, *Journal für praktische Chemie*, p. 413; 1868.

(*fig.* 11) composé de deux lames de verre A et A′ tenues dans deux supports en cuivre B, B′ réunis par une tige de cuivre. La distance des deux lames A et A′ est un peu inférieure à la longueur de la plaque à dorer; alors on la saisit par la tranche entre A et A′ en ployant légèrement la tige pour écarter les deux supports; en l'abandonnant à elle-même, en vertu de son élasticité, elle retient la plaque que l'on peut alors manœuvrer en tenant la tige à la main : c'est cette tige qui s'appuie sur les bords de la cuve, et l'on règle à volonté la profondeur à laquelle doit plonger la lame. Ces précautions sont utiles à cause du peu de solidité des couches d'or. En faisant varier le temps pendant lequel la lame reste plongée, on peut faire varier l'épaisseur de la dorure dans des limites que nous verrons plus loin.

Au lieu de laisser la lame verticale, il faut avoir soin de l'incliner de quelques degrés à l'aide du support qui la soutient; les deux côtés de la lame se dorent, mais d'une façon différente; la partie inférieure se dore régulièrement: c'est cette couche qu'on étudiera; la paroi supérieure contient des boues : on se contente d'essuyer ce côté lorsqu'il est sec.

Je me suis également servi de couches d'argent déposé sur verre par le procédé Martin : l'argenture est plus facile à effectuer que la dorure, et la couche est beaucoup plus solide.

Enfin, j'ai employé une couche mince de platine déposé sur verre; j'ai pris un morceau d'un de ces carreaux platinés qu'on trouvait autrefois dans le commerce et qui sont devenus assez rares. Ce platine ayant été déposé à chaud et le verre n'étant pas de premier choix, beaucoup contiennent des défauts qui les font rejeter pour toute étude optique. C'est M. Pellin qui m'a procuré un échantillon choisi d'un de ces carreaux.

CHAPITRE II.

ÉVALUATION DES ÉPAISSEURS.

Pour mesurer de faibles épaisseurs, on a songé à employer des méthodes optiques qui permettent de les comparer à une longueur très petite bien connue, par exemple une longueur d'onde. Le principe de ces méthodes est généralement celui-ci : on produit sur une portion du faisceau un retard en lui faisant traverser la lame mince ; on observe ce retard, qui, à l'aide d'une formule, donne l'épaisseur. Ce retard se complique donc de celui qui peut être dû à l'entrée dans la lame mince, ou à la sortie, ou à quelque réflexion ; aussi on ne peut l'employer que si la lame est formée d'une substance analogue au verre, c'est-à-dire pour laquelle la réflexion et la réfraction n'apportent que des retards connus $\left(0 \text{ ou } \frac{\lambda}{2}\right)$; elle n'est donc pas applicable aux métaux : toutefois dans le cas de l'argent, on peut tourner cette difficulté en transformant l'argent en iodure, qui se comporte comme le verre. Connaissant les poids spécifiques de l'argent, de l'iodure, ainsi que sa composition, on retrouve facilement l'épaisseur de l'argent, mais cette méthode ne peut s'employer que pour ce métal.

C'est précisément en essayant de déterminer ainsi l'épaisseur d'une couche d'air limitée d'un côté par une lame d'argent qu'on a constaté le retard produit par la réflexion sur le métal, et que M. Wiener [1] s'est proposé de l'étudier dans le cas où la réflexion se fait normalement. Les résultats qu'il a obtenus ne sont pas suffisamment nets pour qu'on puisse introduire cette complication dans l'évaluation des épaisseurs.

---

[1] WIENER, *loc. cit.*

Il faut donc avoir recours à des méthodes plus simples et susceptibles d'être généralisées.

On pourrait, par exemple, employer la méthode de Quincke ([1]), qui consiste à enlever une bande du métal déposé sur le verre et à évaluer l'épaisseur de la lame d'air qui le remplace en posant contre le métal à la ligne de séparation une lentille qui produit des anneaux de Newton dont la couleur permet de connaître l'épaisseur correspondante.

Cette méthode soulève bien des difficultés; il faudrait démontrer, par exemple, que l'application de la lentille ne modifie pas l'épaisseur du métal qui reste et sur lequel elle s'appuie.

M. Wiener a pris le principe de cette méthode, mais en tenant compte des remarques précédentes et en employant le procédé de M. Wernicke ([2]).

Il commençait par transformer l'argent en iodure sur la lame de verre, puis, après en avoir enlevé une petite bande, il plaçait en avant une autre lame de verre. La région comprise entre ces deux lames constitue une lame mince qui, éclairée par de la lumière homogène, donne des bandes d'interférences qui subissent un brusque déplacement à l'endroit où l'épaisseur varie brusquement.

On peut encore faire l'observation dans la lumière blanche en se servant d'un spectroscope chargé d'analyser la lumière qui a traversé cette lame mince en se réfléchissant normalement sur l'iodure; le déplacement des franges fait connaître l'épaisseur, et l'on peut répéter les mesures dans les différentes régions du spectre, ce qui donne autant de valeurs de la même épaisseur. M. Wiener ([3]) prétend ainsi

---

([1]) Quincke, *Poggendorff's Annalen*, t. CXXIX, p. 178; 1866.
([2]) Wernicke, *Poggendorff's Annalen*, t. VIII, p. 68; 1878.
([3]) *Journal de Physique, loc. cit.*

pouvoir atteindre une précision d'un millionième de millimètre (1 $\mu\mu$), comme il résulte du raisonnement que j'ai reproduit dans le *Journal de Physique*.

Je ne pouvais employer ces méthodes optiques, soit parce qu'elles sont particulières à l'argent, soit parce qu'elles introduisent la complication du retard à l'entrée.

C'est pourquoi j'ai eu recours à la méthode des pesées comme étant d'un emploi général, notamment pour les feuilles battues, au sujet desquelles les méthodes optiques ne peuvent être utilisées, à cause de l'imperfection de la surface.

J'ai alors porté tous mes soins à tirer tout le parti possible de cette méthode.

J'avais à ma disposition deux balances de Brewer (petit modèle et moyen modèle) que j'ai étudiées successivement; la plus grande m'a paru, après quelques essais, être plus sensible; c'est celle dont je me suis servi après l'avoir installée dans des conditions suffisantes de stabilité.

J'ai vérifié les cavaliers qui accompagnent cette balance, et j'en ai étudié la sensibilité dans différentes conditions, c'est-à-dire en changeant la position du poids mobile sur l'aiguille centrale, et, en variant la charge, j'ai constaté que la sensibilité de la balance était constante.

Ainsi j'ai placé le poids additionnel à des distances du couteau égales à

$$1^{cm},25 \qquad 0^{cm},4 \qquad \text{et} \qquad 1^{cm},05.$$

Dans le premier cas, une surcharge de 1^{mgr} produisait une déviation de $2^{div},3$.

Dans le deuxième cas, une surcharge de $0^{mgr},1$ produisait une déviation un peu supérieure à 1^{div}; mais les oscillations étaient extrêmement lentes; la sensibilité de la ba-

lance devenait beaucoup trop grande ou plutôt devenait illusoire, car les poids de la boîte comparés entre eux donnaient des différences correspondant à $\frac{1}{6}$ de division, c'est-à-dire à $\frac{1}{60}$ de milligramme environ; de plus, en répétant une même expérience, l'aiguille ne revenait pas à sa même position, les écarts étaient du même ordre. Je considérais donc que j'avais dépassé la limite de précision dont était susceptible l'instrument employé. C'est pourquoi, dans le troisième cas, j'ai ramené la masse supplémentaire à $1^{cm},05$. Une surcharge de 1^{mgr} produit alors une déviation de $2^{div},8$; $\frac{1}{10}$ de milligramme correspond à $0^{div},28$, c'est-à-dire environ à $\frac{1}{4}$ de division.

De plus, je me suis astreint à faire les pesées en ramenant toujours l'aiguille au zéro, à cause de l'incertitude qu'on a lorsqu'on évalue une fraction de division. Or, on peut juger de la coïncidence de l'aiguille et du zéro avec une erreur de moins de $\frac{1}{20}$ de division. L'erreur qui en résulte pour le poids est donc négligeable; toute l'erreur provient de l'évaluation sur la position du cavalier.

Le poids du cavalier est de 1^{cgr}, le fléau porte 100 divisions distantes chacune de $1^{mm},2$; on peut donc mettre le cavalier très facilement au milieu de ces divisions; chaque demi-division correspond à $\frac{1}{20}$ de milligramme et, en prenant parmi deux positions du cavalier celle qui amène le mieux la coïncidence, l'erreur est inférieure à $\frac{1}{40}$ de milligramme.

Voici alors la manière dont ces pesées étaient faites. Pour les feuilles d'or battu, une fois les mesures optiques terminées, on étendait la feuille pour mesurer ses dimensions, puis à l'aide d'une pince, on la roulait de façon à en faire une petite boule qu'on portait sur le plateau de la balance préalablement en équilibre. Le poids était obtenu par la double pesée en déplaçant simplement le cavalier.

Pour les couches déposées sur verre, on tarait la plaque de verre, puis on l'essuyait à l'aide d'un linge fin ou d'un papier de soie qui enlevait l'or; on reportait la plaque dans la balance, et aussitôt on rétablissait l'équilibre à l'aide d'un déplacement du cavalier. Ces opérations se faisaient très rapidement et l'on n'avait pas besoin d'effectuer de corrections.

A cause de la petitesse des poids à mesurer, j'ai cherché à me mettre à l'abri des erreurs accidentelles.

J'avais cherché, entre autres précautions, à peser le papier ou le linge qui avait servi à enlever l'or, afin d'avoir le poids du métal d'une deuxième manière; mais cette méthode ne m'a pas donné de résultats exacts à cause des paillettes qui sont projetées et qui ne restent pas sur le papier.

Comme autre vérification, je déterminais également le poids du métal qui se trouvait sur le côté boueux de la lame; ce poids était déterminé avant de commencer les mesures optiques, et je le comparais ensuite au poids de la couche étudiée; le premier devait être supérieur au deuxième, et je n'ai conservé que les expériences relatives aux lames où cette circonstance était réalisée; j'ai cherché en vain s'il existait une relation simple entre ces deux poids. Le Tableau suivant montre que leur rapport est des plus variables :

Poids en milligrammes	
du côté supérieur.	du côté inférieur.
1,1	0,5
0,8	0,4
0,9	0,7

Soient alors a et b les dimensions de la lame de poids p, de densité δ : on a, x étant l'épaisseur,

$$p = abx\delta;$$

cherchons l'épaisseur qui correspond à un poids de 1^{mgr} :

$$x = \frac{0,001}{ab\delta}.$$

Prenons $\delta = 19,30$, densité moyenne de l'or.

Pour les feuilles battues on avait généralement

$$a = 8,2, \qquad b = 4,2.$$

Pour les couches déposées on avait

$$a = 4,2, \qquad b = 3,$$

ce qui donne $15^{\mu\mu}$ et $41^{\mu\mu}$ pour l'épaisseur qui correspond dans ces deux cas à 1^{mgr}; si donc les pesées sont faites avec une erreur inférieure à $\frac{1}{40}$ de milligramme, l'erreur sur l'épaisseur sera, dans le cas le plus défavorable, de $1^{\mu\mu}$ et trois fois plus faible dans l'autre cas. Telle est donc la précision dont cette mesure semble susceptible.

On peut, il est vrai, faire une objection relative à la valeur de la densité; on emploie la densité de l'or ordinaire, tandis qu'il est fort possible que sous ces épaisseurs très faibles la densité soit modifiée, surtout si l'on tient compte du mode de production de ces couches.

La méthode de M. Wiener, ainsi que les autres méthodes particulières à l'argent, sont d'ailleurs sujettes à la même objection. En admettant qu'elle soit fondée et que la densité de l'or soit différente dans ces conditions, toutes les épaisseurs se trouveraient modifiées dans le même rapport.

Pour les lames d'argent, j'ai employé aussi la méthode des pesées; mais, concurremment avec cette méthode, j'en ai employé une autre qui est particulière à l'argent et qui sert de contrôle à la première; d'ailleurs, elle a été

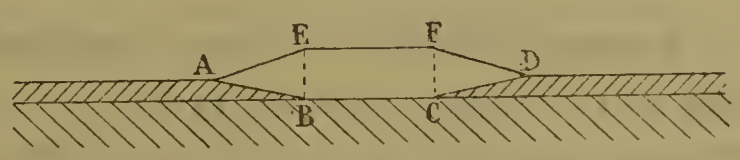
pour moi l'occasion de recherches qui m'ont paru intéressantes.

Cette méthode a déjà été utilisée par M. Mascart [1] qui indique M. Fizeau [2] comme en étant l'auteur; ce dernier l'employa en effet dans ses travaux sur la polarisation produite par des stries très fines ou par des fentes très étroites.

Elle consiste à mettre un petit grain d'iode sur cette couche mince d'argent : on voit des anneaux colorés prendre naissance autour du grain d'iode, puis s'élargir jusqu'à une certaine distance; au bout d'un instant, on a une série d'anneaux concentriques fixes qui présentent les couleurs des anneaux de Newton, en partant des plus éloignés pour aller vers le centre.

Il s'est formé de l'iodure d'argent et les anneaux montrent que la couche d'iodure s'amincit en s'éloignant du centre; après avoir fait tomber l'iode en excès, on constate que le centre de la tache, qui présente une couleur uniforme, est transparent; la transformation en iodure a été complète en cette région, et cela nous conduit à penser que la couche d'iodure a la forme indiquée ci-dessous (*fig.* 12).

Fig. 12.



L'ordre des couleurs qui se succèdent dans la lame mince d'iodure depuis A jusqu'à la plage centrale permet, à l'aide

---

(1) MASCART, *Comptes rendus* (*loc. cit.*).

(2) FIZEAU, *Annales de Chimie et de Physique,* t. LXIII, p. 385, et *Comptes rendus,* t. LII, p. 274; 1861.

de la Table de Newton, de déduire l'épaisseur de l'iodure sous cette plage centrale en BE (pourvu que l'on connaisse l'indice de l'iodure); la densité de l'iodure en fait connaître le poids, la composition de l'iodure donne le poids d'argent qui, à l'aide de la densité de l'argent, indique l'épaisseur de ce métal par la formule

$$x = \frac{e}{n}\frac{d_{ia}}{d_a}\frac{E_a}{E_a + E_i};$$

e est l'épaisseur donnée par la Table de Newton; d_{ia} et d_a sont les densités de l'iodure et de l'argent, E_i et E_a les équivalents de l'iode et de l'argent, n l'indice de l'iodure. En faisant

$$d_{ia} = 5,7, \qquad d_a = 10,6, \qquad E_a = 108, \qquad E_i = 127, \qquad n = 2,25$$

on a

$$x = \frac{e}{2,25} \times \frac{5,7}{10,6} \times \frac{108}{235} = \frac{e}{9}.$$

Je reproduis ici la Table de Newton [les longueurs étant converties en millionèmes de millimètre ($\mu\mu$)] telle qu'elle est contenue dans le Traité d'Optique de Brewster (¹):

	Anneaux réfléchis.	$\mu\mu$.	Anneaux transmis.
1er	Très noir	12	
	Noir	25	Blanc.
	Commencement du noir	50	
	Bleu (?)	60	Rouge jaunâtre.
	Blanc	133	Noir.
	Jaune	180	Violet.
	Orangé	202	
	Rouge	227	Bleu.

(¹) BREWSTER, *Traité d'Optique*, édition Roret, p. 134.

	Anneaux réfléchis.	μμ.	Anneaux transmis.
2e	Violet	340	Blanc.
	Indigo	365	
	Bleu	384	Jaune.
	Vert (?)	402	Rouge.
	Jaune	411	Violet.
	Orangé	435	
	Rouge brillant	460	Bleu.
	Écarlate	507	
3e	Pourpre	521	Vert.
	Indigo	556	
	Bleu	601	Jaune.
	Vert	647	Rouge.
	Jaune	696	
	Rouge	733	Vert bleuâtre.
	Rouge bleuâtre	820	
4e	Vert bleuâtre	860	Rouge.
	Vert	870 (?)	
	Vert jaunâtre	910	Vert bleuâtre.
	Rouge	1020	Rouge.
5e	Bleu verdâtre	1163	
	Rouge	1328	
6e	Bleu verdâtre	1486	
	Rouge	1644	
7e	Bleu verdâtre	1796	
	Blanc rougeâtre	1948	

En étudiant avec soin la succession des couleurs présentées par l'iodure, je reconnus une difficulté : il était difficile d'identifier cette suite avec la suite des couleurs des anneaux réfléchis ; la première couleur qui apparaît est le jaune rougeâtre, puis une bande sombre qui, par le violet, devient bleue, puis blanche. On a donc la suite

Rougeâtre,
Noir,
Violet,
Bleu,
Blanc.

Cette suite ne peut être identifiée avec les couleurs de la première colonne qui précèdent le blanc du premier ordre; et cela pour deux raisons : c'est que le rougeâtre serait sans explication et que le bleu est très apparent, tandis qu'il devrait être difficile à apercevoir.

On pourrait peut-être assimiler cette suite à celle qui se présente après le blanc du premier ordre et qui est

Jaune,
Orangé,
Rouge,
Violet,
Indigo,
Bleu,
Vert (?),
Jaune.

C'est à quoi j'avais songé tout d'abord ; il eût fallu pour cela que l'ioduration de l'argent s'arrêtât brusquement et ne pût continuer pour donner des couches d'iodure d'épaisseur inférieure à une certaine limite. L'existence de cette limite n'eût été nullement invraisemblable, et la couche aurait eu la forme que j'indique ici (*fig.* 13).

Fig. 13.

Mais cette assimilation n'est pas possible non plus ; car on n'observe pas l'indigo, qui devrait se montrer, tandis qu'on constate très nettement le blanc, qui devrait être remplacé par du jaune vert.

On ne peut pas non plus tenter la comparaison en prenant un point de départ plus éloigné, car dans les ordres suivants apparaît le vert qu'on n'observe pas, tandis que le blanc ne doit pas s'y montrer.

Il faut d'ailleurs remarquer que les couleurs aperçues peuvent être modifiées à cause du pouvoir réflecteur considérable de la couche inférieure; elles peuvent être lavées de blanc; c'est pourquoi je n'ai pas tiré argument de la non-apparition du noir que l'on devrait observer au début. On pourrait prétendre que ce noir est noyé dans la lumière blanche; mais cette interprétation serait assez peu plausible, car elle n'expliquerait pas l'existence du rougeâtre, qui est d'ailleurs suivi d'un noir parfaitement sensible, malgré le pouvoir réflecteur de l'argent.

En considérant les couleurs des anneaux *transmis* de Newton, dont la suite est indiquée plus haut (p. 90), on est frappé de ce fait que leur suite coïncide précisément avec la suite observée, et il en est de même si l'on fait la comparaison avec les couleurs qui suivent les premières énumérées plus haut. L'identité est complète jusqu'au moment où l'on arrive au bord de la plage centrale; nous verrons plus loin l'explication de cette limite.

Nous dirons donc que dans ces conditions l'iodure présente les couleurs des anneaux transmis.

Il reste à chercher l'explication de ce fait. Or on sait, par l'expérience de Young, que les anneaux réfléchis présentent les couleurs des anneaux transmis par une lame mince formée d'air, lorsque la lame mince a un indice intermédiaire entre les indices des milieux extrêmes, ou plus généralement lorsque les réflexions sur les deux faces extrêmes de la lame mince se produisent toutes deux avec changement de signe ou toutes deux sans changement de signe; la réflexion dans l'air sur l'iodure ayant lieu avec changement de signe, il suffit d'admettre qu'il en est ainsi pour la réflexion dans l'iodure sur l'argent. Examinons plus en détail cette hypothèse.

Si l'argent était un corps transparent, cela reviendrait à dire qu'il est plus réfringent que l'iodure ou qu'il a un in-

dice plus considérable. Bien qu'on ne sache pas au juste encore ce qu'est l'indice d'un métal, cette hypothèse n'aurait rien d'invraisemblable, bien au contraire.

En effet, si nous prenions dans le cas des métaux la même définition, convenablement généralisée, que dans le cas des substances transparentes, on aurait $n = \operatorname{tang} I$, I étant l'angle de polarisation maximum, de même que dans les substances transparentes I est l'angle de polarisation totale. Les premières expériences effectuées par Brewster (1) nous conduisent pour I à des valeurs voisines de 70°; ce qui donne pour n des valeurs supérieures à 2,9 ou 3.

Verdet fait d'ailleurs remarquer que, si l'on adopte pour l'indice la définition de Mac Cullagh (2) et si l'on calcule les valeurs de l'indice en se servant des expériences de Jamin (3), on trouve des valeurs aussi grandes (4).

Il est vrai que dans la théorie de Cauchy les valeurs de l'indice sont bien plus faibles; elles sont même inférieures à l'unité; mais rien ne prouve que les indices de Cauchy soient ceux qui doivent entrer en ligne de compte lorsqu'il s'agit du changement de signe; nous ne savons même pas, dans le cas des métaux, si les indices à considérer représentent le rapport des vitesses de la lumière, ou même s'il y a lieu de tenir compte de la vitesse de la lumière dans le métal.

C'est pourquoi les conclusions que j'en tire ne seraient nullement infirmées si l'on démontrait que la vitesse dans le métal est supérieure à la vitesse dans l'air.

---

(1) Brewster, *Phil. Trans.*, p. 125; 1815.

(2) Mac Cullagh, *Proceed. of the Sc. Acad.*, t. I, 2e série, p. 159, et t. II, p. 375.

(3) Jamin, *loc. cit.*

(4) Verdet, *Leçons d'Optique physique*, t. II, p. 589.

Enfin, certains physiciens, en étudiant le retard absolu produit par la réflexion, ont conclu qu'ils avaient affaire non à un retard, mais à une avance ; supposons qu'on ait une avance de $\frac{8}{10}\frac{\lambda}{2}$, la vibration modifiée est donc représentée par

$$v = \sin 2\pi\left(\frac{t}{T} + \frac{\frac{8}{10}\frac{\lambda}{2}}{\lambda}\right).$$

Cette expression peut s'écrire

$$v = \sin 2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{\lambda - \frac{8}{10}\frac{\lambda}{2}}{\lambda}\right),$$

l'arc étant diminué de 2π, et sous cette forme on a un retard égal à

$$\lambda - \frac{8}{10}\frac{\lambda}{2} \quad \text{ou} \quad \frac{12}{10}\frac{\lambda}{2},$$

c'est-à-dire un peu supérieur au retard produit sur le verre.

Or ces mesures étant faites à l'aide d'un déplacement de franges en lumière monochromatique, elles sont impropres à donner le retard en valeur absolue à λ près, c'est-à-dire à distinguer entre les deux interprétations données plus haut ; on peut donc choisir celle qui n'est pas en contradiction avec les autres expériences.

Voici enfin deux autres preuves de l'hypothèse que j'ai émise : 1° si elle est exacte, on ne devra avoir les couleurs des anneaux transmis que dans la partie où il y aura encore de l'argent sous l'iodure ; à partir du moment où l'iodure est sur le verre, les deux milieux extrêmes sont moins réfringents que la lame mince ; on doit retrouver les couleurs des anneaux réfléchis ; on devra donc passer brusquement d'une couleur à une autre, la première fai-

sant partie de celle des anneaux transmis, la seconde des anneaux réfléchis : ce passage doit avoir lieu aux environs de l'endroit où l'argent cesse, c'est-à-dire sur le contour de la plage centrale. Si ce passage a lieu à l'endroit même où l'argent cesse, les deux couleurs qui se suivent devront correspondre à la même épaisseur, ou être complémentaires.

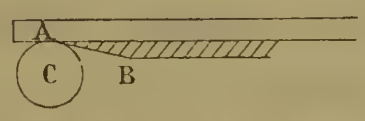
Il peut se faire que ce passage ait lieu un peu avant, c'est-à-dire à l'endroit où, la couche d'argent devenant très faible, sans être nulle, la réflexion prend le caractère de la réflexion vitreuse.

Dans ce cas, l'épaisseur de l'iodure continuera à augmenter, et la couleur des anneaux réfléchis correspondra à une épaisseur un peu supérieure à la couleur précédente des anneaux transmis ; on passera de la deuxième colonne à la première sans omettre de ligne et sans se servir deux fois de la même.

Or, c'est précisément là la perturbation que j'ai constatée et dont j'ai parlé plus haut. Voici, par exemple, la façon dont on la constate pour les épaisseurs un peu grandes : lorsqu'on arrive aux couleurs du cinquième ou du sixième ordre, on n'a plus guère que le rouge et le vert qui alternent; supposons qu'on ait du rouge au moment où le changement précédent se produit : au lieu d'avoir du vert, qui est la couleur suivante dans la série des anneaux transmis, on aura celle qui lui correspond dans la série des anneaux réfléchis, c'est-à-dire la couleur complémentaire, qui sera encore du rouge; mais ce rouge ne se confondra pas avec le premier, il s'en distingue parfaitement, et l'œil, qui les voit juxtaposés, estime très bien qu'il y a une différence et que le changement s'est effectué. J'en ai observé un grand nombre pour des couleurs ayant un ordre très différent dans l'échelle de Newton ; j'ai toujours constaté le même résultat.

2° J'avais une couche d'argent déposée sur verre, et à l'extrémité de cette plaque la couche allait en s'amincissant jusqu'à devenir nulle. Il suffisait pour cela de soutenir la plaque dans le bain d'argenture en l'appuyant sur une baguette de verre C (*fig.* 14).

Fig. 14.

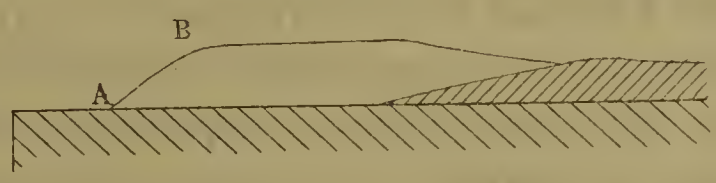


L'épaisseur de l'argent, nulle au contact, croissait de A en B pour devenir constante.

Je transformais en iodure toute la partie gauche de cette plaque en déplaçant de petits grains d'iode à la surface ; on obtenait une plage centrale présentant une teinte plate; puis, à droite et à gauche, les couleurs variaient et les lignes isochromatiques étaient des parallèles à la ligne terminale.

Des deux côtés la pellicule d'iode devenait de plus en plus mince; mais à gauche elle reposait sur le verre, et à droite sur l'argent (*fig.* 15). Or on constate que le dé-

Fig. 15.



croissement des couleurs ne se fait pas symétriquement de part et d'autre, de telle sorte que les couleurs de l'*iodure sur argent* ne sont pas les mêmes que celles de l'*iodure sur verre,* ce qui tient au changement de signe qui se manifeste dans le premier cas.

Mesure des retards.

J'ai mesuré les retards à l'aide du compensateur de Babinet ; la disposition était la même que celle de Jamin ; mais on visait les franges et les fils à l'aide d'une petite lunette de Galilée. Le déplacement d'un des quartz s'effectuait à l'aide d'une vis et s'évaluait à l'aide d'une graduation rectiligne et d'un tambour divisé en 120 parties, porté par la tête de la vis.

J'ai déterminé la position du zéro au n° 37,60 (la partie entière s'applique à la division rectiligne et la partie à droite de la virgule indique les divisions du tambour), puis j'ai gradué l'appareil dans les différentes lumières ; j'ai trouvé qu'un retard égal à une demi-longueur d'onde correspondait à

1040	divisions de la tête de la vis	dans le	vert,
1120	»	»	jaune de Biot,
1150	»	»	jaune orangé (sodium),
1250	»	»	rouge.

Pour la réflexion, toutes les expériences ont été faites avec de la lumière rouge; pour la transmission, les lames éteignaient la plus grande partie des radiations et rendaient inutile l'emploi d'un verre coloré; mais, comme pour la réflexion, j'ai rapporté tous les résultats à la lumière rouge. On peut, dans les expériences les moins précises, fixer la position de la frange avec une erreur inférieure à cinq divisions; ce qui donne une précision supérieure à $\frac{1}{1000}$ de $\frac{\lambda}{2}$, et l'approximation est plus grande encore pour les mesures relatives à la réflexion [1].

---

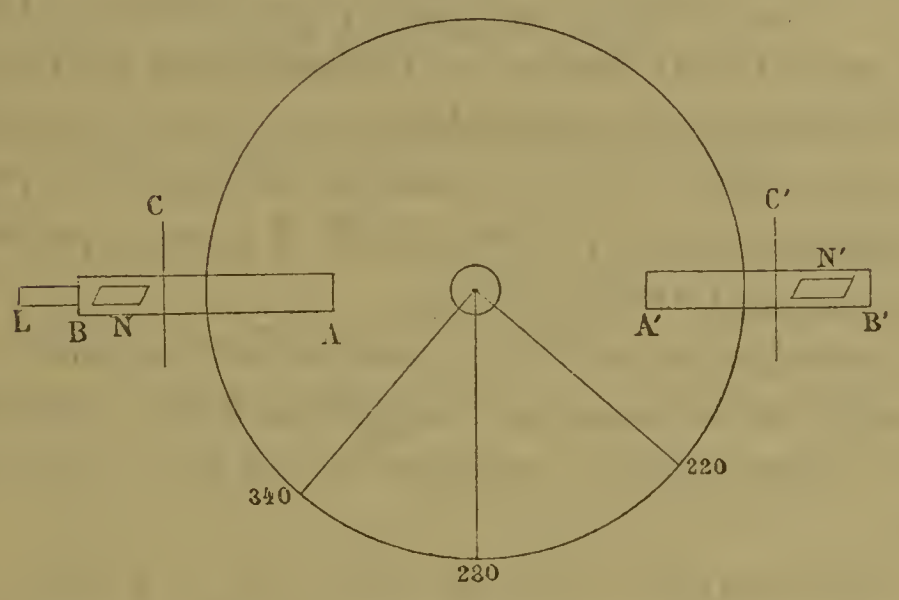
[1] Je ne me suis pas occupé de la mesure du rapport des amplitudes, qui nécessite, pour être précise, l'emploi d'un compensateur à teinte plate.

CHAPITRE III.

RÉGLAGE DE L'APPAREIL.

L'appareil que j'avais à ma disposition, se composait seulement d'un cercle divisé sur lequel pouvaient se mou-

Fig. 16.



voir deux tubes AB, A'B' (*fig.* 16). Ils pouvaient recevoir deux nicols N, N', dont la position pouvait être repérée grâce à deux cercles divisés C, C', perpendiculaires à ces tubes; mais ils ne contenaient ni lunette ni réticule permettant de faire des visées.

J'ai donc dû effectuer le réglage complet de cet appareil, en y adjoignant les parties indispensables.

La plate-forme centrale était mobile autour de l'axe de l'appareil, normal au cercle, et son orientation pouvait être connue à l'aide d'un bras qui venait s'appuyer sur la graduation.

J'ai mis des fils de réticule aux extrémités A et B' des tubes, puis, en A', une lentille donnant sur le fil A l'image du fil B'; cette image étant sensiblement égale à l'objet,

on pouvait amener la coïncidence et en juger à l'aide d'une petite lunette de Galilée, que j'avais fait construire de façon qu'elle pût viser en A lorsqu'elle était placée en L en avant du nicol analyseur; elle devait, dans la suite, servir à viser le compensateur placé en A.

J'ai pu alors effectuer les différents réglages que je vais énumérer, sans insister sur ceux qui sont habituels.

a. Mettre les deux fils A *et* B′ *perpendiculaires au limbe.* — J'ai profité de ce réglage pour déterminer l'orientation qu'il fallait donner au compensateur pour que les deux fils fussent perpendiculaires au limbe; j'ai goupillé le compensateur dans cette position, de façon à la retrouver facilement; puis j'ai remis le fil A comme précédemment pour continuer le réglage.

b. Installer un miroir perpendiculaire au limbe.

c. Repérer les nicols par rapport au limbe, c'est-à-dire chercher dans quelles positions ils lui sont perpendiculaires.

d. Faire passer l'axe du limbe par le miroir. — Je me suis appuyé pour cela sur une propriété géométrique.

Considérons un rayon SM, qui tombe sur le miroir et se réfléchit en passant en M′; ce rayon est quelconque, c'est-à-dire ne passe pas par le centre; supposons également que le miroir ne passe pas par le centre.

Il y a alors deux cas à considérer, suivant que le centre est en avant ou en arrière de la partie réfléchissante.

On a donc, dans le premier cas (*fig.* 17),

$$MM' = NP' - MN - M'P'.$$

MM′ est la déviation δ que l'on observe; en appelant ω l'angle du rayon avec la surface, on a

$$\delta = 2\omega - MN - M'P'.$$

Différentions, en remarquant que MN est constant lorsque

ω varie, c'est-à-dire lorsqu'on fait tourner le miroir,

$$d\delta = 2\,d\omega - d(\mathrm{M'P'})\,;$$

or $d\omega$ est connu par la rotation du miroir, c'est-à-dire de la plate-forme qui le porte ; $d\delta$ n'est donc pas égal à $2\,d\omega$, ce qui est facile à vérifier, tandis que si le miroir passait par le centre, on aurait

$$d(\mathrm{M'P'}) = 0 \qquad \text{ou} \qquad d\delta = 2\,d\omega.$$

Cherchons le signe de $d(\mathrm{M'P'})$, on a

$$\mathrm{M'P'} = \arcsin\frac{\mathrm{M'Q'}}{\mathrm{OP'}} = \arcsin\frac{\mathrm{AB} + \mathrm{OU}}{\mathrm{OP'}},$$

$$\mathrm{AB} = \mathrm{AC} = e,$$

$$\mathrm{OU} = \frac{p}{\sin\omega}\sin 2\omega = \frac{2p\sin\omega\cos\omega}{\sin\omega} = 2p\cos\omega,$$

$$\mathrm{M'P'} = \arcsin\frac{2p\cos\omega + e}{\mathrm{OP'}} = \arcsin(\mathrm{K}\cos\omega + h),$$

$$d(\mathrm{M'P'}) = \frac{1}{\sqrt{1 - (\mathrm{K}\cos\omega + h)^2}}(-\mathrm{K}\sin\omega\,d\omega);$$

lorsque ω varie de 0 à 90, cette quantité garde le même signe et est négative ; l'égalité

$$d\delta = 2\,d\omega - d(\mathrm{M'P'})$$

signifie donc que l'on a

$$d\delta > 2\,d\omega.$$

Prenons le second cas ; on a (*fig.* 18)

$$\mathrm{MM'} = \mathrm{NP'} + \mathrm{P'M'} - \mathrm{MN}$$
$$\delta = 2\omega + \mathrm{P'M'} - \mathrm{MN}$$
$$d\delta = 2\,d\omega + d(\mathrm{P'M'})$$

le calcul de $d(\mathrm{P'M'})$ donne le même résultat que plus haut, qui est général, quelle que soit la disposition de la figure ;

l'égalité précédente signifie donc que l'on a

$$d\delta < 2\,d\omega.$$

En comparant alors $d\delta$ et $2\,d\omega$, on saura dans lequel de ces deux cas on se trouvera, et l'on déplacera le miroir

Fig. 17.

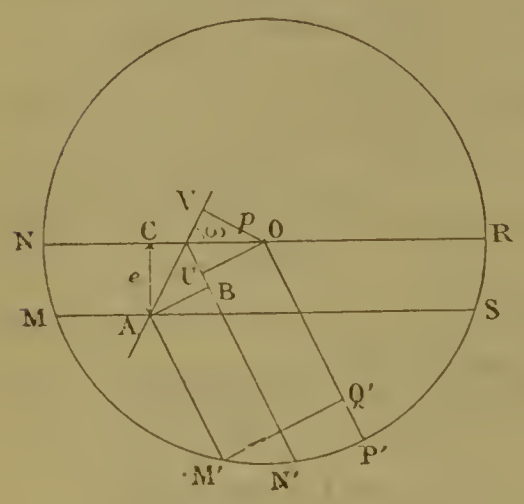
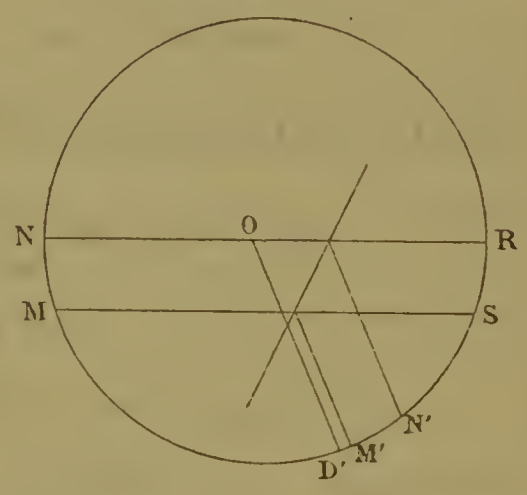


Fig. 18.



parallèlement à lui-même, en répétant dans chaque position cette comparaison jusqu'à ce que l'on ait

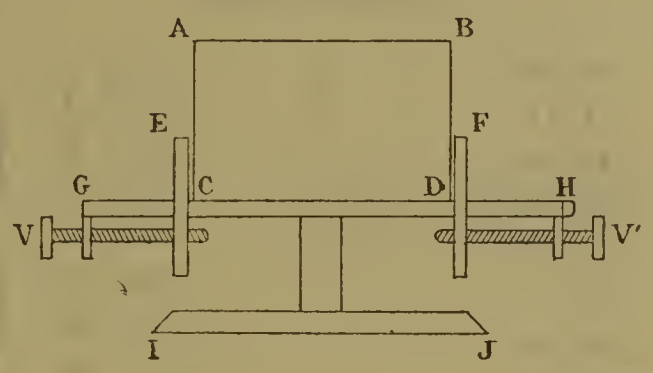
$$d\delta = 2\,d\omega;$$

le miroir passera alors par le centre, on y arrivera par une série de positions correspondant alternativement au premier et au second cas, c'est-à-dire pour lesquelles $d\delta - 2\,d\omega$ sera alternativement positif et négatif, mais diminuera en valeur absolue jusqu'à devenir négligeable.

Pour produire ce déplacement, la plate-forme de mon appareil portait une glissière où se plaçait la base IJ du support (*fig.* 19); ce support maintenait la lame métallique ABCD entre les deux buttoirs E et F, que l'on serrait à l'aide des vis v et v' fixées sur la table GH : en faisant avancer la base, le miroir se déplaçait parallèlement à lui-même (j'avais d'ailleurs soin de vérifier que la perpendi-

cularité du miroir au limbe existât toujours); la base du support portait un repère, et la glissière portait des divisions qui permettaient d'abréger les tâtonnements et de se rapprocher à chaque essai du but à atteindre.

Fig. 19.



Il ne me reste plus qu'à indiquer comment étaient définis le rayon SM et le point M'. Pour cela j'avais placé des croisées de fils en A et B' et une lentille en A' telle que l'image de la croisée B' se fît à la croisée A pour une position convenable du tube analyseur; soit O le centre optique de cette lentille, le rayon est alors défini par la droite B'O (on sait qu'il était inutile pour ce réglage que ce rayon passât par le centre); on déplaçait le tube analyseur de façon que cette image se formât en A, puis on interposait le miroir, on cherchait à réaliser le même résultat : le point A aurait dû tourner autour du centre de l'angle correspondant à MM'; le tube analyseur avait donc dû tourner du même angle qui était indiqué par la graduation, *à condition que le tube n'eût pas eu d'autre mouvement qu'une rotation autour de l'axe du limbe;* on s'appliquait à ne produire que ce seul mouvement : on voit que ce tube n'avait pas besoin d'être réglé, c'est-à-dire que son axe n'avait pas besoin de rencontrer l'axe du limbe.

Comme exemple de ce réglage, j'indiquerai une de ces séries d'expériences.

Position de la plate-forme.	Position du tube analyseur.	Rotation de la plate-forme ou $d\omega$.	Rotation du tube analyseur ou $d\delta$.	
		Premier essai.		
278°.35′	14°.40′	5°	10°— 4′	On a $d\delta < 2\,d\omega$.
273.35	4.44	5	10— 4	
268.35	354.48	5	10— 2	
263.35	344.50	5	10— 6	
258.35	334.56	5	10— 8	
253.35	325. 4	5	20—21	
243.35	305.25	5	20—18	
233.35	285.43			
		Deuxième essai.		
278	15	5	10	Id.
273	5	5	10— 2	
268	355. 2	5	10— 2	
263	345. 4	5	10— 6	
258	335. 6	5	10— 6	
253	325.12	10	20—10	
243	305.22	10	20—12	
233	285.34			
		Troisième essai.		
278	15	45	90,20	Id.
233	285.20			
		Quatrième essai.		
278	15	45	90	On a sensiblement $d\delta = 2\,d\omega$.
233	205			

e. Faire passer l'axe du limbe par le milieu de la surface réfléchissante.

f. Faire passer l'axe du tube analyseur par le centre.

Il faut que les rayons réfléchis sur la partie centrale du miroir aillent tomber sur le milieu du compensateur placé

en A ; puis ils doivent traverser le nicol et parvenir à l'œil à travers la lunette. Soit J le centre du compensateur, c'est-à-dire le milieu des deux fils (*fig.* 20); soit K le centre

Fig. 20.

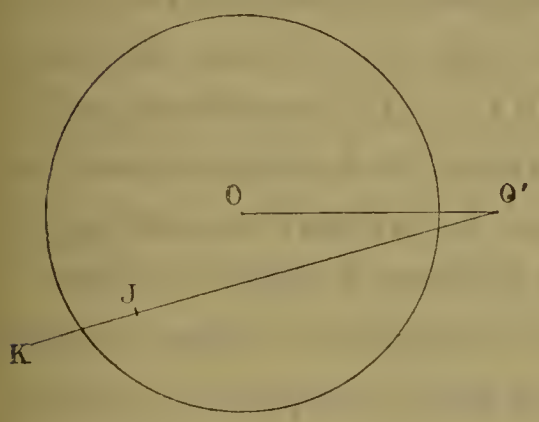
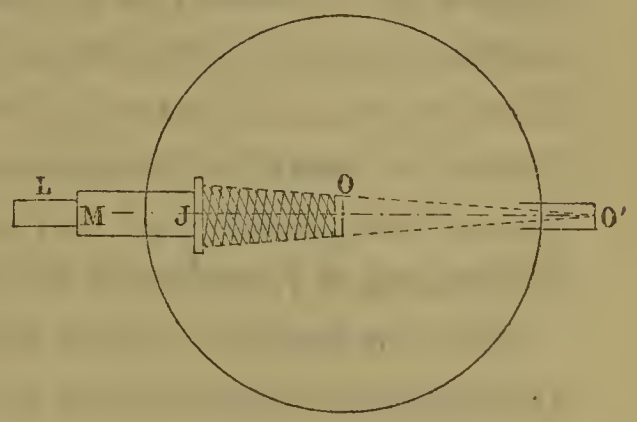


Fig. 21.



optique de l'objectif de la lunette ; la droite KJ, qui se comporte comme l'axe optique d'une lunette, coïncide sensiblement avec l'axe géométrique du tube ; c'est cette droite KJ que j'appellerai l'*axe du tube analyseur* et que les rayons devront suivre.

Pour que cette condition soit réalisée dans les diverses positions du tube analyseur, il faut s'astreindre à recevoir au centre du compensateur les rayons qui se sont réfléchis sur le miroir dans l'axe du limbe, l'axe du tube analyseur rencontrant cet axe du limbe. Pour atteindre ce résultat, j'enlève la lentille et je remplace la croisée de fil B′ par un diaphragme percé d'une petite ouverture circulaire vivement éclairée et que je supposerai réduite à un point O′. Puis, remplaçant le réticule A par le compensateur, je mets la lunette au point pour en viser le centre J en tournant la lunette vers O′. Comme elle n'est pas au point pour viser O′, on a sur le compensateur une tache lumineuse ronde dont il est facile de faire coïncider le centre avec J ; il suffit de se servir des deux fils du compensateur, qui doivent couper ce cercle lumineux en laissant à droite et à gauche deux plages égales.

Lorsque ce résultat est atteint, KJ est dans le prolongement de JO′ ; il faut aussi qu'elle soit dans le prolongement de OJ, c'est-à-dire que OO′ coïncide avec JO′.

Pour déterminer cette droite OO′, je place au centre un miroir réglé et orienté de telle sorte que l'axe passe par le milieu de ce miroir et je le tourne de façon qu'il reçoive normalement la lumière de O′ (*fig.* 21). L'axe du cône d'ombre est alors cette droite OO′, et si la condition précédente est remplie l'ombre couvrira le compensateur de quantités égales de part et d'autre du milieu ; on peut juger facilement si le milieu J divise en deux la région ombrée.

Si cette condition n'est pas remplie, on tourne le tube analyseur sur le cercle, de 1° par exemple, puis, le faisant pivoter sur lui-même, on l'oriente encore vers O′, on cherche de nouveau si la condition précédente est remplie, et l'on recommence jusqu'à ce qu'on trouve une position pour laquelle elle le soit ; dans cette position, on serre la vis qui permettait au tube de pivoter, afin d'empêcher désormais ce mouvement : le seul mouvement qui reste possible est alors une rotation autour de l'axe du limbe. Il est bon d'ailleurs de noter la position sur le limbe pour laquelle on a réalisé cette condition, afin que, si la vis venait à se desserrer et si le tube pivotait, on puisse refaire ce réglage plus promptement en se remettant immédiatement à cette division et en orientant de suite dans la direction O′ ; il faut supposer que ce point O′ n'ait pas changé, c'est-à-dire qu'on n'ait pas déplacé le tube polariseur qui dans ces appareils est généralement fixe, et dont l'axe rencontre approximativement l'axe du limbe. On remarquera d'ailleurs que cette condition n'est pas nécessaire, ce tube étant beaucoup plus large que le diaphragme par lequel on le termine et qui, vivement éclairé, se comporte comme une source lumineuse. Dans mon appareil, le réglage était réalisé lorsque le n° 10 du vernier porté par le bras du tube analyseur était en coïncidence avec la division 26° 10′ du limbe.

Dans le réglage, on voit qu'à chaque essai il faut introduire au milieu un écran chargé de produire l'ombre; ce petit écran doit être réglé et centré. Pour arriver à ce résultat, je mettais une fois pour toutes au centre de l'appareil un de mes miroirs dorés préalablement réglé; il était assez transparent pour permettre de viser au travers le trou O′, et assez opaque pour porter une ombre verte sur le compensateur.

J'ai constaté d'ailleurs de la façon suivante que le réglage était suffisant.

Je plaçais le tube analyseur dans une position quelconque et j'orientais le miroir de façon que le faisceau réfléchi tombât sur la partie médiane du compensateur; puis je tournais d'un angle quelconque la lunette en tournant le miroir d'un angle moitié moindre. Le faisceau réfléchi tombait toujours dans la partie centrale du compensateur, en même temps que la fausse image de O′ dont j'ai parlé plus haut se trouvait aussi au milieu du compensateur, de telle sorte qu'il suffisait de connaître l'incidence pour une de ces positions; les autres étaient connues en ajoutant soit la rotation du miroir, soit la demi-rotation du tube analyseur, et ces deux mesures se servaient de contrôle, comme le fait remarquer Jamin [1].

g. Réglage du miroir pour les mesures optiques. — Il faut que ces lames métalliques soient perpendiculaires au limbe et passent par le centre de ce limbe. Je ne me suis pas astreint pour chacun de ces miroirs à répéter le réglage précédemment décrit, que je n'avais fait aussi minutieusement que pour opérer celui du tube analyseur. Ce dernier résultat étant atteint, on pouvait alors s'en servir pour simplifier désormais les opérations.

On plaçait les lames au même endroit du support, qu'on enfonçait toujours de la même quantité dans la glissière,

---

[1] Jamin, *loc. cit.*

grâce au repère tracé sur la base et à la division de la glissière; la deuxième condition était alors réalisée.

Pour la première, on opérait comme au paragraphe *b*, en réalisant l'extinction du champ avec les nicols préalablement croisés, l'un d'eux ayant sa section principale perpendiculaire au plan du limbe.

Inutile d'ajouter que pour l'or battu on se contentait d'un réglage approximatif. L'axe de la boîte passait par le centre, la feuille suspendue tombait verticalement, le plan du limbe étant à peu près horizontal. On verra plus loin qu'un réglage plus rigoureux était inutile. On sait d'ailleurs que, pour le réglage de ses tubes, Jamin [1] se contentait de constater la superposition sur un écran des ombres de deux réticules placés dans les deux tubes. On ne peut donc guère compter sur les fractions de degrés qui sont indiqués dans certains de ses Mémoires.

CHAPITRE IV.

DÉTERMINATION DES INCIDENCES.

Première méthode.

Les réglages précédents étant effectués, on place le tube analyseur de façon que K, J, O et O′ soient en ligne droite; c'est la position initiale déterminée plus haut (26°10′), je la désignerai par Q; on tourne le tube de 60°, par exemple, et l'on oriente le miroir de façon que le faisceau tombe au centre du compensateur. On voit (*fig.* 22) que la droite OJ a dû tourner de 60° pour venir de OB en OC et que l'angle d'incidence est de 60°; on tourne alors de 30° et dans le sens convenable l'alidade de la plate-forme; soit Q′ sa nouvelle position : Q et Q′ constituent la position de *départ* pour laquelle l'incidence est rasante.

---

(1) JAMIN, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série t. XIX, p. 302.

Si alors, à partir de cette position, on tourne la plate-forme d'un angle ω, on devra tourner le tube analyseur

Fig. 22.

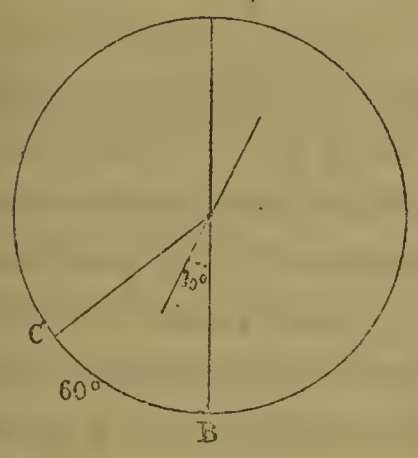


Fig. 23.

d'un angle 2ω, et l'angle d'incidence sera égal à $90 - \omega$ (*fig.* 23).

Seconde méthode.

J'ai employé une autre méthode dans laquelle j'utilisais précisément le phénomène dont je me proposais l'étude. On remarque que, lorsqu'on fait tourner la plate-forme dans un intervalle de 180°, on passe par une certaine position α pour laquelle la lame est normale au faisceau, et, de part et d'autre de cette position, on trouve des positions symétriques β et β', γ et γ', pour lesquelles les angles d'incidence sont les mêmes, et par conséquent pour lesquelles les phénomènes observés doivent être les mêmes ; or, on ignore cette position α ; mais il suffira pour la déterminer de prendre la moyenne des couples de valeurs tels que β et β' ou γ et γ', etc.; si α, β, γ, β', γ' désignent les numéros du cercle où se trouve le bras qui tourne avec la plate-forme, on doit avoir

$$\frac{\beta + \beta'}{2} = \frac{\gamma + \gamma'}{2} = \ldots = \alpha,$$

ce qui détermine α.

En comparant ces quantités $\frac{\beta + \beta'}{2}$, $\frac{\gamma + \gamma'}{2}$, qui doivent

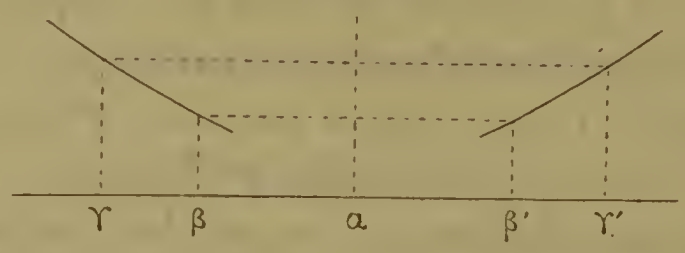
être égales, on a une limite de l'erreur que l'on commet.

On connaîtra la position pour laquelle la lame métallique est normale au faisceau de lumière, et l'on en déduira les angles d'incidence dans les autres positions repérées par rapport à celle-ci.

Voici donc la façon dont j'opérais : je déplaçais la plate-forme de 5° en 5° dans un intervalle de 120° environ autour de la position normale (qu'on estime approximativement), et je mesurais dans chacune de ces positions le retard des deux composantes; je construisais ensuite la courbe qui représente ce phénomène, en prenant en ordonnées les retards et en abscisses les numéros de la graduation du cercle.

On a une courbe formée de deux branches qui doivent être symétriques, par rapport à une position α qu'il s'agit de déterminer (*fig.* 24); pour cela, je cherchais l'abscisse β'

Fig. 24.



pour laquelle l'ordonnée était égale à celle correspondant à une autre abscisse β, et je prenais la moyenne $\frac{\beta+\beta'}{2}$; j'obtenais de même d'autres moyennes d'abscisses des points ayant même ordonnée; j'avais autant de valeurs de α dont je prenais la moyenne et j'inscrivais en regard de β et de β' l'angle d'incidence qui résulte du calcul précédent, c'est-à-dire $\beta - \alpha$ et $\alpha - \beta'$ en valeur absolue, ou

$$\beta - \frac{\sum \frac{\beta+\beta'}{2}}{n} \quad \text{et} \quad \frac{\sum \frac{\beta+\beta'}{2}}{n} - \beta';$$

ces deux valeurs eussent été égales si les moyennes $\frac{\beta+\beta'}{2}$

avaient toutes donné le même résultat, car elles se seraient réduites à

$$\beta - \frac{\beta + \beta'}{2} \quad \text{ou} \quad \frac{\beta - \beta'}{2},$$

ce qui n'était pas toujours réalisé, car les écarts des moyennes $\frac{\beta + \beta'}{2}$ atteignaient quelquefois trente minutes.

Une fois ces incidences ainsi déterminées, on pouvait s'en servir pour faire en même temps les études relatives à la réflexion; on remettait successivement la plate-forme dans les positions β, γ,... pour lesquelles on connaissait les incidences, et l'on tournait le tube analyseur de façon à recevoir le rayon réfléchi sur le compensateur. Or on a vu, d'après la première méthode, que la seule rotation de ce tube permettait d'évaluer l'angle d'incidence; j'ai constaté dans les mesures préliminaires une coïncidence suffisante entre ces deux déterminations; dans les opérations suivantes, je me contentais alors de tourner ce tube jusqu'à ce que le faisceau tombât bien dans l'axe du compensateur et dans la lunette; le réglage évitait donc de faire pivoter chaque fois le tube analyseur pour atteindre ce résultat.

J'ai supposé jusqu'ici que la position moyenne α correspondait à l'incidence normale; mais si j'avais adopté cette disposition, je n'aurais pu en même temps faire les déterminations relatives au faisceau réfléchi; car le bras de la plate-forme ne pouvait se mouvoir dans mon appareil que dans un intervalle de 120° environ, c'est-à-dire de 60° autour de la position moyenne qui correspondait à peu près au numéro 280 du cercle (*fig.* 16).

Je n'aurais pu faire de mesures que pour les incidences comprises entre 0° et 60°; or les incidences faibles sont peu intéressantes, le retard étant très faible et à peine appréciable pour la transmission; j'ai préféré opérer entre 30° et 90°, en prenant pour position moyenne la position pour

laquelle l'incidence est rasante. Si la position moyenne est

$$\alpha = \frac{\sum \frac{\beta + \beta'}{2}}{n},$$

la position β correspondra à l'incidence x donnée par l'équation

$$90 - x = \alpha - \beta, \qquad x = 90 - \alpha + \beta.$$

Mais il faut remarquer que, quand on passe du premier groupe de positions β, γ, qui correspond au moment où le bras de la plate-forme se meut entre les n°s 220 et 280, au deuxième β', γ', qui correspond au moment où le bras se meut entre les n°s 280 et 340, la lame métallique présente son autre face à la lumière; si cette lame est déposée sur verre et si, dans la première partie, le métal est tourné vers la lumière, c'est le verre qui occupera cette position dans la deuxième partie, et les raisonnements précédents ne sont exacts que si ce changement ne modifie pas les phénomènes. Avant d'indiquer comment je l'ai vérifié, je vais exposer un autre procédé simple que j'ai employé pour grouper plus rapidement les résultats.

Soit β une position qui correspond à une des mesures faites dans le premier groupe, pour lequel le retard était r; dans le deuxième groupe, il y a une deuxième position que l'on connaît, β_1, qui correspond à peu près à la même incidence, et qui y correspondrait tout à fait si la position moyenne α coïncidait juste avec le n° 280 (condition que l'on remplit approximativement); soit r_1 le retard mesuré dans cette deuxième position β_1.

Les incidences pour les positions β et β_1 sont

$$i = 90 + \beta - \alpha, \qquad i_1 = 90 + \alpha - \beta_1;$$

elles sont peu différentes l'une de l'autre, puisque α diffère assez peu de $\frac{\beta + \beta_1}{2}$, comme on peut s'en assurer

par les Tableaux qui sont plus loin, et que l'on a

$$i - i_1 = 2\left[\frac{\beta + \beta_1}{2} - \alpha\right].$$

On peut donc admettre que, dans ce petit intervalle qui sépare ces deux incidences, il y a proportionnalité entre les variations de retard et les variations d'angle, c'est-à-dire qu'on peut inscrire la moyenne des retards $\frac{r + r_1}{2}$ pour l'incidence moyenne, qui est $\frac{i + i_1}{2} = \frac{\beta - \beta_1}{2} + 90$. On a ainsi l'avantage de ne pas introduire la valeur de α, qui peut paraître incertaine et qui dépend de toute la série de mesures qu'on a effectuées, tandis que, par ce procédé, chaque mesure n'est combinée qu'avec une seule autre, effectuée dans les mêmes conditions et avec la même précision; on a, de plus, l'avantage d'éviter les erreurs accidentelles dont on est ainsi averti, à cause de la faible différence qui doit exister entre r_1 et r.

Pour faire comprendre cette méthode, voici une série d'expériences effectuées sur une lame d'or déposé sur verre, la position moyenne correspondant à l'incidence rasante. J'indique ces mesures dans l'ordre où elles ont été faites.

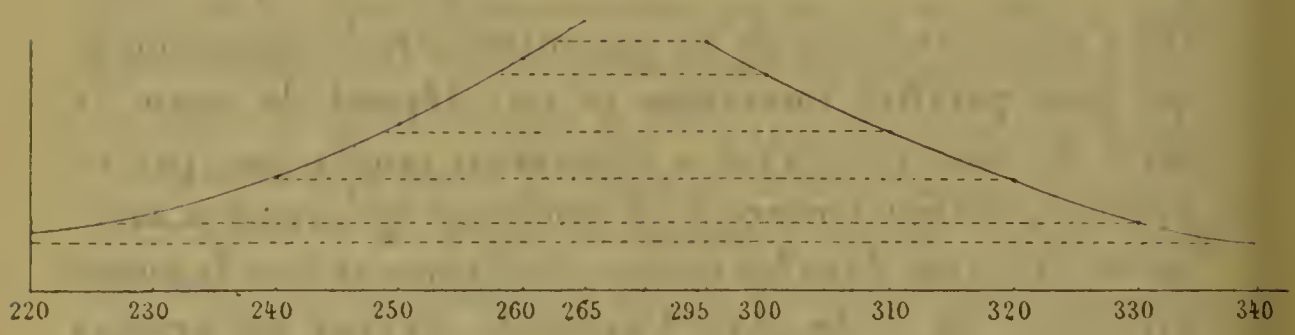
β.	A.	arc tang $\frac{v'}{v}$.	C (1).	R.	$\frac{\delta}{\frac{\lambda}{2}}$.
220°	150°	40°	37,10	60	0,048
230	128	42	36,105	85	0,068
240	126	44	36,80	110	0,088
250	118	52	36,20	170	0,136
260	112	58	35,80	230	0,184
265	110	60	35,55	255	0,204

(1) Dans ces premières expériences, le zéro du compensateur correspondait à 37,70, au lieu de 37,60; plus tard, j'ai remplacé les fils, ce qui a changé la position du zéro.

β.	A.	arc tang $\frac{v'}{v}$.	C.	R.	$\frac{\delta}{\frac{\lambda}{2}}$.
295	110	60	35,60	250	0,200
300	113	57	35,85	225	0,180
310	120	50	36,30	160	0,128
320	126	44	36,80	110	0,088
330	128	42	36,110	80	0,064
340	130	40	37,20	50	0,040

(*Fig.* 25) (1).

Fig. 25.



Dans ce Tableau et dans ceux qui suivent, on a indiqué :

Dans la colonne β, la position de la plate-forme;

Dans la colonne A, l'azimut de la section principale de l'analyseur;

Dans la colonne C, la position du compensateur; la partie entière indique le nombre entier de divisions rectilignes et la partie qui est à droite de la virgule indique le nombre de divisions de la tête de la vis divisée en 120 parties;

Dans la colonne R ou $\frac{\delta}{\frac{1}{1250}\frac{\lambda}{2}}$, le retard évalué en divisions de la tête de la vis; 1250 divisions correspondent à $\frac{\lambda}{2}$;

Dans la colonne $\frac{\delta}{\frac{\lambda}{2}}$, le retard en fractions de demi-longueur

(1) Dans la courbe représentative, 1^{mm} correspond à 1° en abscisse et à $\frac{1}{100}$ de demi-longueur d'onde en ordonnée; cette échelle répond à la précision relative des mesures.

d'onde, c'est-à-dire le quotient par 1250 des nombres R;

Dans la colonne i, les incidences calculées comme il a été dit.

Moyenne des points à ordonnées égales.

β'.	β.	$\frac{\beta'+\beta}{2}$.	$\frac{\sum \frac{\beta+\beta'}{2}}{n}$ ou α.
295°	264°	279°.30′	279°.30′
300	259	279.30	
310	249	279.30	
320	240	280	
330	228	279	
337	220	278.30	

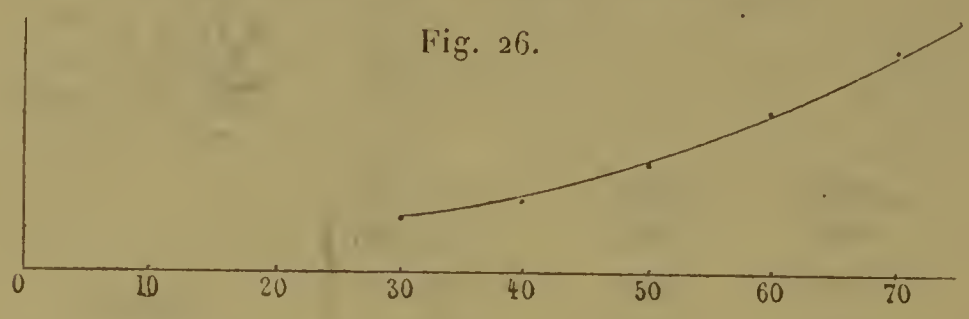
Évaluations des incidences et des retards correspondant aux positions β.

	i et i_1.	R ou $\frac{\delta}{\frac{1}{1250}\frac{\lambda}{2}}$.	$\frac{\delta}{\frac{\lambda}{2}}$.
$90+\beta-\alpha$ ou i...	30°.30′	60	0,048
	40.30	85	0,068
	50.30	110	0,088
	60.30	170	0,136
	70.30	230	0,184
	75.30	255	0,204
$90+\alpha-\beta_1$ ou i_1.	74.30	250	0,200
	69.30	225	0,180
	59.30	160	0,128
	49.30	110	0,088
	39.30	80	0,064
	29.30	50	0,040

i.	i_1.	$\frac{i+i_1}{2}$.	r.	r_1.	$\frac{r+r_1}{2}$.	$\frac{\frac{\delta+\delta_1}{2}}{\frac{\lambda}{2}}$.
30°.30′	29°.30′	30°	60	50	55	0,044
40.30	39.30	40	85	80	82,5	0,066
50.30	49.30	50	110	110	110	0,088
60.30	59.30	60	170	160	165	0,132
70.30	69.30	70	230	225	227,5	0,182
75.30	74.30	75	255	250	252,5	0,202

La troisième et la sixième colonne donnent les nombres définitifs que l'on peut comparer aux résultats des autres expériences, puisque les incidences sont toujours 30°, 40°, 50°, 60° (*fig.* 26).

Fig. 26.



On peut, d'ailleurs, obtenir ces deux colonnes sans faire les autres calculs, c'est-à-dire sans avoir besoin des courbes, puisque les nombres de la troisième colonne sont donnés par $90 + \frac{\beta - \beta_1}{2}$, conformément à la méthode abrégée que j'ai indiquée en dernier lieu.

Toutefois, les autres Tableaux sont utiles pour voir si l'interpolation est légitime, c'est-à-dire si i et i_1 sont assez voisins; enfin, il faut y avoir recours pour les études relatives à la réflexion (car ils donnent le moyen d'évaluer les incidences), comme l'indique le Tableau suivant, où les deux premières colonnes résultent des Tableaux précédents :

β.	i.	R.	$\frac{\delta}{\frac{\lambda}{2}}$.
290°	79°.30′	880	0,704
295	74.30	720	0,576
300	69.30	585	0,468
310	59.30	375	0,300
320	49.30	255	0,204
330	39.30	150	0,120
340	29.30	85	0,070

Ces mesures supposent que les phénomènes sont les mêmes lorsque le métal ou le verre est tourné vers la lumière.

Je m'en suis assuré en employant la méthode précé-

dente avec le même mode de calcul; mais je disposais la lame de telle sorte que la position moyenne correspondît à l'incidence normale, et je faisais les déterminations de part et d'autre de cette position dans un intervalle de 60° de chaque côté.

Première série (métal tourné vers la source).

β.	*i.*	C.	R.	$\frac{\delta}{\frac{\lambda}{2}}$.	Calcul de α.	
220°	58°.30	36,55	135	0,108	$\frac{220° + 336°.30'}{2} = 278°.15'$	278°.30'
230	48.30	36,90	100	0,080		
240	38.30	37,5	65	0,052	$\frac{230° + 326°.30'}{2} = 278°.15'$	
250	28.30	37,30	40	0,032		
310	31.30	37,30	40	0,032	$\frac{240° + 317°.30'}{2} = 278°.45'$	
320	41.30	36,115	75	0,060		
330	51.30	36,75	115	0,092	$\frac{250° + 310°}{2} = 280°$	
340	61.30	36,20	170	0,136		

Deuxième série (verre tourné vers la source).

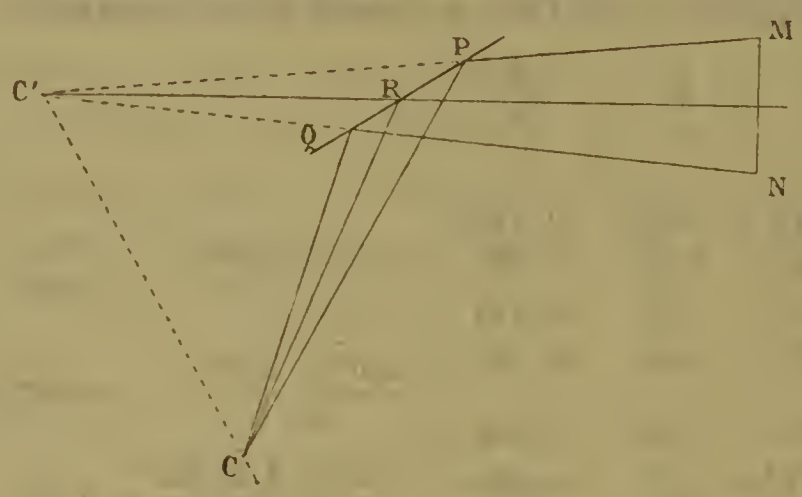
β.	*i.*	C.	R.	$\frac{\delta}{\frac{\lambda}{2}}$.		
220°	59°	36,40	150	0,120		
230	49	36,90	100	0,080	$\frac{220° + 338°}{2} = 279°$	279°
240	39	37,05	65	0,052		
250	29	37,30	40	0,032	$\frac{230° + 327°}{2} = 278°.30'$	
310	31	37,30	40	0,032		
320	41	36,115	75	0,060	$\frac{230° + 318°.30'}{2} = 279°$	
330	51	36,80	110	0,088		
340	61	36,30	160	0,128		

	Première série.			Deuxième série.			
i.	$\frac{\delta}{\frac{\lambda}{2}}$.	$\frac{\delta_1}{\frac{\lambda}{2}}$.	$\frac{\frac{\delta + \delta_1}{2}}{\frac{\lambda}{2}}$.	$\frac{\delta}{\frac{\lambda}{2}}$.	$\frac{\delta_1}{\frac{\lambda}{2}}$.	$\frac{\frac{\delta + \delta_1}{2}}{\frac{\lambda}{2}}$.	Différence $\frac{\Delta}{\frac{\lambda}{2}}$.
30°	0,032	0,032	0,032	0,032	0,032	0,032	0
40	0,052	0,060	0,056	0,052	0,060	0,056	0
50	0,080	0,092	0,086	0,080	0,088	0,084	+ 0,002
60	0,108	0,136	0,122	0,120	0,128	0,124	— 0,002

Ces différences, qui sont de l'ordre des erreurs possibles, montrent que le métal peut être placé d'un côté ou de l'autre de la lame.

Les incidences qu'on a déterminées précédemment correspondent au rayon central qui est tombé au centre du miroir et s'est réfléchi au centre du compensateur; mais les rayons qui parviennent entre les deux fils ont pu se réfléchir sur les autres parties du miroir; leurs incidences sont légèrement différentes; calculons cette différence. Soit C la position du centre du compensateur (*fig.* 27) qui recevrait directement le rayon central en C'; soit MN l'ouverture du diaphragme éclairé qui agit comme une source. Le cône des rayons est C'MN, les rayons extrêmes sont C'P et C'Q, la variation de l'incidence de ces rayons est égale à l'angle de CP et de CQ avec CR, c'est-à-dire

Fig. 27.



au demi-angle au sommet du cône. Dans l'appareil que j'employais, on avait

$$MN = 8^{mm}, \qquad C'M = 50^{cm},$$

ce qui donne moins de 30' pour l'angle précédent; cette approximation était comparable à celle qu'on obtenait dans l'évaluation des angles.

CHAPITRE V.

RÉSULTATS.

Influence de l'épaisseur sous les différentes incidences.

Cette étude a porté principalement sur l'or, tant pour la transmission que pour la réflexion.

A. *Transmission.*

J'ai d'abord opéré sur des feuilles d'or battu, et, à cause du faible poli de leur surface et surtout des nombreuses irrégularités qu'elles présentent, je n'ai pas étudié ces feuilles au point de vue de la réflexion ; la boîte dans laquelle je les plaçais y mettait d'ailleurs obstacle ; j'étais alors dépourvu des moyens de réglage indiqués plus haut ; mais ce réglage n'avait d'utilité que pour étudier la réflexion ; il était donc superflu dans ce cas.

Je m'appliquais seulement à bien centrer le pivot qui faisait tourner la feuille, ce qui était facile, car il portait un bras qui venait s'appuyer sur le cercle divisé ; je tournais toujours la feuille de 180° et je prenais la moyenne des deux lectures, dont la différence n'était jamais supérieure à cinq divisions de la tête de la vis, ce qui était la limite de précision déjà indiquée.

Voici quelques-unes de mes expériences :

Première feuille.

β.	*i.*	C.	R.	$\frac{\delta}{\frac{\lambda}{2}}$.
260	32°	37,5	65	0,052
270	42	36,75	105	0,084
280	52	36	180	0,144
290	62	35,55	245	0,196
300	72	34,85	335	0,268
160	68	»	»	»
170	58	35,90	220	0,176
180	48	»	»	»
190	38	36,95	85	0,068
200	28	37,25	35	0,028

Calcul de l'épaisseur.

Poids..... 7^{mgr}

Dimensions... $82^{mm} \times 45^{mm}$

$x = 94^{\mu\mu}$.

i.	$\frac{\delta}{\frac{\lambda}{2}}$.
30°	0,040
40	0,076
50	0,130
60	0,186
70	0,258

Deuxième feuille.

β.	*i.*	C.	R.	$\frac{\delta}{\frac{\lambda}{2}}$.
260°	29°	37,30	30	0,024
270	39	36,90	90	0,072
280	49	36,25	155	0,124
290	59	35,70	230	0,184
350	61	35,70	230	0,184
0	51	»	»	»
10	41	36,85	95	0,076
20	31	37,10	50	0,040

Calcul de l'épaisseur.

Poids..... $5^{mgr},2$

Dimensions. . $40^{mm} \times 84^{mm}$

$x = 75^{\mu\mu}$.

i.	$\frac{\delta}{\frac{\lambda}{2}}$.
30°	0,032
40	0,078
50	0,128
60	0,184

Troisième feuille.

β.	*i.*	C.	R.	$\frac{\delta}{\frac{\lambda}{2}}$.
260	36°	36,100	80	0,064
270	46	36,45	135	0,108
280	56	35,100	200	0,160
290	66	35,20	280	0,224 (?)
340	64	35,55	245	0,196
350	54	35,110	180	0,144
10	34	36,100	80	0,064
20	24	37,30	30	0,024

Calcul de l'épaisseur.

Poids..... $5^{mgr},9$

Dimensions... $44^{mm} \times 83^{mm}$

$x = 84^{\mu\mu}$.

i.	$\frac{\delta}{\frac{\lambda}{2}}$.
30°	0,042
40	0,082
50	0,128
60	0,180

Résumons ces expériences dans un même Tableau :

i.	$75^{\mu\mu}$.	$84^{\mu\mu}$.	$94^{\mu\mu}$.
30°	0,032	0,042	0,040
40	0,078	0,082	0,076
50	0,128	0,128	0,130
60	0,184	0,180	0,186
70	»	»	0,258

L'inspection de ces nombres montre que le retard ne dépend que peu de l'épaisseur, car les faibles différences qu'ils présentent, tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre, sont de l'ordre des erreurs d'expériences.

Toutes les autres feuilles que j'ai examinées avaient des épaisseurs comprises entre $75^{\mu\mu}$ et $95^{\mu\mu}$; elles présentaient sensiblement le même résultat. On peut donc, sous ces épaisseurs, considérer le retard comme presque acquis et donné par le Tableau (*fig.* 28) ci-joint que nous attribuerons à l'épaisseur moyenne, $85^{\mu\mu}$:

i.	$\frac{\delta}{\frac{\lambda}{2}}$.
30°	0,038
40	0,079
50	0,129
60	0,183
70	0,258

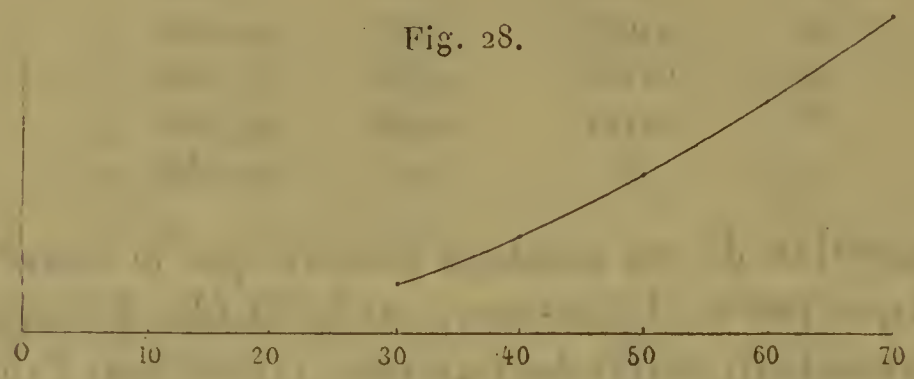
J'ai alors opéré sur des couches d'or déposé sur verre : les mesures sont susceptibles d'une plus grande précision que les précédentes, à cause de la netteté des franges.

J'ai eu tout d'abord à écarter une cause d'erreur provenant de l'altération que subissent les lames pendant les premiers temps qui suivent leur fabrication : les retards vont en croissant pendant les premiers jours. Quincke [1] avait déjà signalé cette modification pour des lames d'ar-

[1] Quincke, *Ann. de Pogg.*, t. CXIX, p. 368; mars 1863.

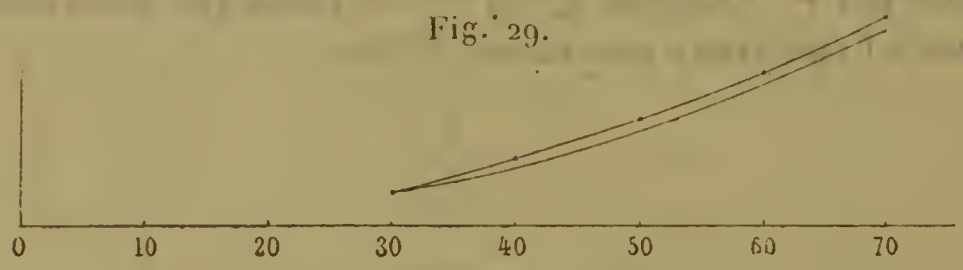
gent et d'or; cette altération était telle, que l'indice (ou du moins ce qu'il appelait l'indice du métal), d'abord inférieur à l'unité, pouvait lui devenir supérieur.

Fig. 28.



Les variations de retard que j'ai observées n'ont été qu'une fraction assez faible de la valeur de ce retard, comme l'indiquent les Tableaux suivants et les courbes qui les représentent (*fig.* 29).

Fig. 29.



Première expérience. (La lame venait d'être dorée.)

β.	*i*.	C.	R.	$\frac{\delta}{\frac{\lambda}{2}}$.		
220	28°.30′	37,25	35	0,028		
230	38.30	37,5	55	0,044	$\frac{300° + 262°}{2} = 281°$	
240	48.30	36,85	95	0,076		
250	58.30	36,50	130	0,104	$\frac{310° + 253°}{2} = 281°.30'$	
260	68.30	35,115	185	0,150		
265	73.30	35,90	210	0,168	$\frac{320° + 342°}{2} = 281$	281°.30′
300	71.30	35,105	195	0,156		
310	61.30	36,35	145	0,116	$\frac{330° + 235°}{2} = 282°.30'$	
320	51.30	36,80	100	0,080		
330	41.30	36,105	75	0,060	$\frac{340° + 223°}{2} = 281°.30'$	
340	31.30	37,20	40	0,032		

Seconde expérience. (La lame était dorée depuis six jours.)

β.	*i.*	C.	R.	$\frac{\delta}{\frac{\lambda}{2}}$.			
220°	29°.30′	37,25	35	0,028	$\frac{261° + 300°}{2}$	= 280°.30′	
230	39.30	36,110	70	0,056			
240	49.30	36,80	100	0,080	$\frac{251° + 310°}{2}$	= 280°.30′	
250	59.30	36,30	150	0,120			
260	69.30	35,100	200	0,160	$\frac{241° + 320°}{2}$	= 280°.30′	280°.30′
300	70.30	35,95	205	0,164			
310	60.30	36,20	160	0,128	$\frac{231° + 330°}{2}$	= 280°.30′	
320	50.30	36,70	110	0,088			
330	40.30	36,110	70	0,056	$\frac{220°.30' + 340}{2}$	= 280°.15′	
340	30.30	37,20	40	0,032			

Tableau de comparaison.

i.	$\frac{\delta}{\frac{\lambda}{2}}$. Première expérience.	Seconde expérience.	Différence.
30°	0,030	0,030	0
40	0,052	0,056	+ 0,004
50	0,078	0,084	+ 0,006
60	0,113	0,124	+ 0,011
70	0,153	0,164	+ 0,011

Ces différences sont toutes de même sens et augmentent régulièrement avec l'incidence.

L'augmentation observée cesse au bout d'une huitaine de jours. Aussi, pour éviter l'erreur qui provient de cette variation, j'ai toujours attendu ce délai pour faire les mesures dont je vais donner les résultats principaux.

23 *décembre. Lame* n° 17-18.

β.	*i.*	C.	R.	$\frac{\delta}{\frac{\lambda}{2}}$.
220°	30°	37,20	40	0,032
230	40	37	60	0,048
240	50	36,70	110	0,088
250	60	36,15	165	0,132
260	70	35,85	215	0,172
300	70	35,85	215	0,172
310	60	36,15	165	0,132
320	50	36,75	105	0,084
330	40	37	60	0,048
340	30	37,20	40	0,032

Poids..... 1^{mgr}
Épaisseur... $41^{\mu\mu}$

i.	R.	$\frac{\delta}{\frac{\lambda}{2}}$.
30°	40	0,032
40	60	0,048
50	107	0,086
60	165	0,132
70	215	0,172

Il y a symétrie absolue par rapport au n° 280 ; la construction de la courbe auxiliaire était inutile.

15 *décembre. Lame* n° 9-10.

β.	*i.*	C.	R.	$\frac{\delta}{\frac{\lambda}{2}}$.
220°	30°	37,25	35	0,028
230	40	37,5	55	0,044
240	50	36,90	90	0,072
250	60	36,55	125	0,100
260	70	36,5	175	0,140
265	75	35,100	200	0,160
295	75	35,100	200	0,160
300	70	36,5	175	0,140
310	60	36,50	130	0,104
320	50	36,90	90	0,072
330	40	37,5	55	0,044
340	30	37,30	30	0,024

Poids..... $0^{mgr},7$
(côté boueux $0^{mgr},9$)
Épaisseur..... $29^{\mu\mu}$

i.	R.	$\frac{\delta}{\frac{\lambda}{2}}$.
30°	30	0,026
40	55	0,044
50	90	0,072
60	127	0,102
70	175	0,140
75	200	0,160

Même symétrie que précédemment.

Ces retards sont moins considérables qu'avec la lame précédente. L'épaisseur est aussi plus faible; nous arrivons donc au moment où l'épaisseur a de l'influence; aussi je considère des épaisseurs encore plus faibles :

8 *décembre. Lame* n° 8.

β.	*i.*	C.	R.	$\frac{\delta}{\frac{\lambda}{2}}$.
220°	32°.30′	37,60	»	»
230	42.30	37,35	25	0,020
240	52.30	37	60	0,048
250	62.30	36,85	95(?)	0,076
260	72.30	36,65	115	0,092
300	67.30	36,80	100	0,080
310	57.30	36,100	80	0,064
320	47.30	37,15	45	0,036
330	37.30	37,40	20	0,016
340	27.30	37,60	»	»

$$\left.\begin{array}{l} \frac{300^\circ + 253^\circ}{2} = 276^\circ.30' \\ \frac{310^\circ + 245^\circ}{2} = 277^\circ.30' \\ \frac{320^\circ + 236^\circ}{2} = 278^\circ \end{array}\right\} 277^\circ.30'$$

Poids.... $0^{mgr},4$ (côté boueux $0^{mgr},8$).
Épaisseur 16μμ.

i.	R.	$\frac{\delta}{\frac{\lambda}{2}}$.
30°	»	»
40	22	0,018
50	52	0,043
60	87	0,070
70	112	0,088

Les retards sont encore plus faibles.

Je citerai enfin l'expérience relative à la lame la plus mince :

22 *décembre. Lame* n° 15-16.

β.	*i.*	C.	R.	$\frac{\delta}{\frac{\lambda}{2}}$.
220°	31′	»	»	»
230	41	37,45	15	0,012
240	51	37,35	25	0,020
250	61	37,25	35	0,028
260	71	37,5	55	0,044
265	76	36,105	75	0,060
295	74	36,110	70	0,056
300	69	37,5	55	0,044
310	59	37,25	35	0,028
320	49	37,40	20	0,016
330	39	37,50	10	0,008

$$\left.\begin{array}{l} \frac{230^\circ + 326^\circ.30'}{2} = 278^\circ.15' \\ \frac{240^\circ + 316^\circ.30'}{2} = 278^\circ.15' \\ \frac{250^\circ + 310^\circ}{2} = 280^\circ \\ \frac{260^\circ + 300^\circ}{2} = 280^\circ \\ \frac{265^\circ + 293^\circ}{2} = 279^\circ \end{array}\right\} 279^\circ$$

Poids... $0^{mgr},15$ (côté boueux $0^{mgr},4$).
Épaisseur 6μμ.

i.	R.	$\frac{\delta}{\frac{\lambda}{2}}$.
30°	»	»
40	12	0,009
50	22	0,017
60	35	0,028
70	55	0,044
75	72	0,057

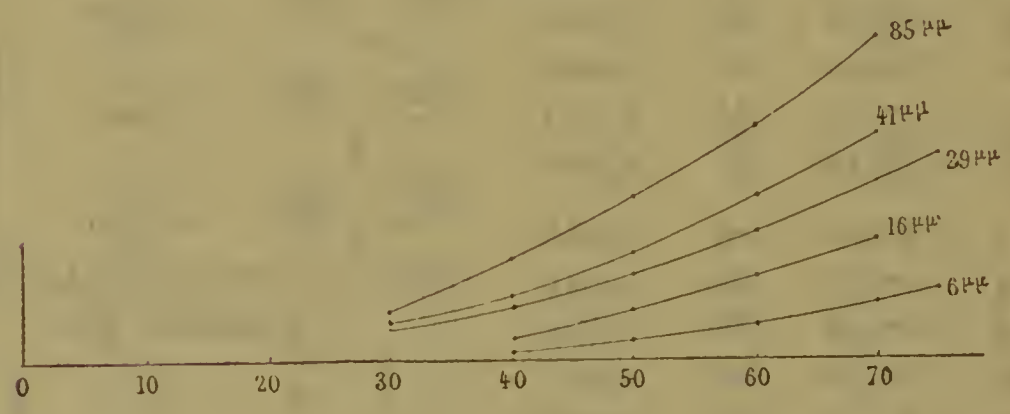
Remarquons, à propos de cette faible épaisseur, que la théorie cinétique des gaz conduit à admettre, pour le diamètre des molécules des divers éléments, des valeurs comprises entre $1^{\mu\mu}$ et $0^{\mu\mu},1$; ainsi, pour l'hydrogène, ce diamètre serait de $0^{\mu\mu},14$. En admettant que le diamètre des molécules d'or soit du même ordre, on voit que la dernière épaisseur évaluée ne correspond qu'à un petit nombre de molécules superposées.

Pour cette lame, les retards sont encore plus faibles que pour les précédentes; j'ai eu l'occasion d'étudier plus tard (2 février) une lame de même épaisseur ($6^{\mu\mu}$), elle présentait exactement les mêmes retards.

Voici le Tableau qui groupe tous ces résultats (*fig.* 30) :

i.	$6^{\mu\mu}$.	$16^{\mu\mu}$.	$29^{\mu\mu}$.	$41^{\mu\mu}$.	$85^{\mu\mu}$.
30°	»	»	0,026	0,032	0,038
40	0,009	0,018	0,044	0,048	0,079
50	0,017	0,043	0,072	0,086	0,129
60	0,028	0,070	0,102	0,132	0,183
70	0,041	0,088	0,140	0,172	0,258
75	0,057	»	0,160	»	»

Fig. 30.



J'ai ajouté une dernière colonne, où j'ai inscrit les retards produits par l'or battu.

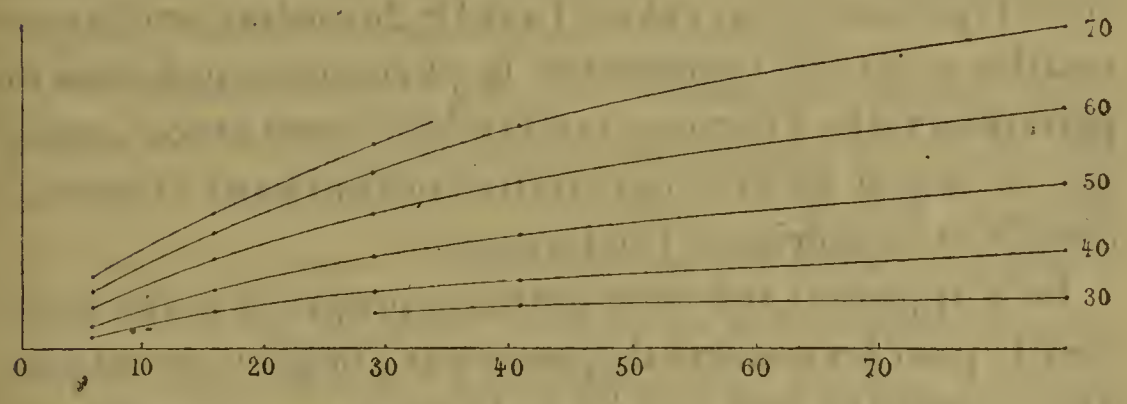
J'ai cherché d'abord à représenter ces diverses courbes par des formules de la même forme; chacune aurait résumé pour une certaine épaisseur la variation du retard en

fonction de l'angle, de telle sorte que les coefficients eussent été des fonctions de l'épaisseur qu'on eût pu mettre en évidence.

N'ayant pu arriver tout d'abord à un résultat satisfaisant, j'ai employé une autre méthode qui consiste à représenter pour une même incidence le retard en fonction de l'épaisseur.

Pour me guider sur la forme la plus propre à adopter, j'ai représenté graphiquement ces résultats dans les courbes (*fig.* 31), qui sont obtenues avec le Tableau qui a servi à construire les courbes de la *fig.* 30; mais ici l'abscisse représente l'épaisseur évaluée en $\mu\mu$.

Fig. 31.



On voit combien ces courbes sont régulières [1]; en les prolongeant à gauche, elles vont toutes passer par l'origine, ce qui est évident *a priori;* à droite, elles vont passer par les points qui correspondent à l'or battu, au moment où le retard semble acquis, et, en effet, à partir de ce point, la courbe semble se confondre avec la parallèle à l'axe des

[1] Pour l'une de ces courbes qui correspond à 40°, j'ai négligé le deuxième point qui était en dehors et dont l'ordonnée doit être 30 au lieu de 18, qui provient sans aucun doute d'une erreur; j'avais d'abord essayé de faire passer la courbe à égale distance des trois premiers points et j'avais été conduit à des valeurs défectueuses pour les constantes de la formule; il vaut mieux négliger complètement l'un des points, la courbe devient régulière et les résultats s'interprètent simplement.

abscisses; ceci peut donc écarter l'hypothèse d'une discontinuité provenant de la différence d'état de l'or lorsqu'il est battu ou déposé chimiquement.

La courbe la moins régulière correspond à l'incidence de 40°; il est naturel qu'il en soit ainsi, car sous cette incidence les retards sont les plus faibles; l'erreur relative est la plus grande et les mesures comportent le moins de précision (*voir* la note de la page précédente).

Désignons par x l'abscisse, c'est-à-dire l'épaisseur, et par y l'ordonnée, c'est-à-dire le retard; j'avais d'abord essayé d'assimiler ces courbes à des paraboles de la forme $y^2 = 2px$; mais je n'ai pas obtenu de bons résultats; c'eût été d'ailleurs une relation purement empirique, car on ne sait rien de la direction de la tangente à l'origine qui, dans cette représentation, eût été l'axe Oy lui-même; enfin cette courbe n'eût pu représenter le phénomène que dans un petit intervalle, puisque y croît indéfiniment avec x, tandis que le retard ne doit pas croître indéfiniment comme la théorie et l'expérience l'indiquent.

En s'appuyant sur cette dernière propriété et sur la nécessité pour les courbes de passer par l'origine, on est conduit à prendre une courbe qui présente une asymptote parallèle à l'axe Ox et dont l'ordonnée s'annule avec x.

Si l'on a

$$y = \frac{f(x)}{\varphi(x)},$$

$f(x)$ doit s'annuler avec x; d'un autre côté, $\varphi(x)$ doit être un polynôme de même degré que $f(x)$, à cause de l'asymptote : l'hypothèse la plus simple est

$$f(x) = ax,$$
$$\varphi(x) = a'x + b',$$

c'est-à-dire

$$y = \frac{ax}{a'x + b} = \frac{ax}{x + b}.$$

Pour calculer les constantes a et b, je prends sur chaque courbe deux points dans la partie moyenne et assez distants l'un de l'autre; j'ai pris ceux qui correspondent à $x = 30$ et à $x = 60$; soient y' et y'' les deux valeurs correspondantes de y, on a

$$y' = \frac{30a}{30 + b}, \qquad y'' = \frac{60a}{60 + b},$$

d'où

$$y'(60 + 2b) = y''(60 + b),$$

$$b = 60\,\frac{y'' - y'}{2y' - y''}, \qquad a = \frac{y'y''}{2y' - y''}.$$

En calculant ces valeurs de b pour les différentes courbes, j'ai trouvé qu'elles étaient assez voisines les unes des autres; elles étaient comprises entre 55 et 65 et ne variaient pas toujours dans le même sens que l'incidence.

J'ai remarqué alors que ces valeurs de b étaient indépendantes de l'unité adoptée pour mesurer le retard; elles sont les mêmes lorsque le retard est évalué à l'aide des divisions de la tête de la vis, comme je l'avais fait tout d'abord. C'est une épaisseur évaluée en millionièmes de millimètre qui s'ajoute à l'épaisseur de la lame d'or et dont j'indiquerai plus loin l'interprétation; pensant que c'était quelque chose comme l'épaisseur d'une gaine qui entoure la lame, j'ai eu l'idée que cette épaisseur devait être constante, ce qui semble indiqué par les résultats trouvés plus haut, et j'ai cherché quelle valeur constante convenait le mieux.

Je me suis arrêté à la valeur $b = 60$, car c'est pour cette valeur qu'on peut trouver pour chacune des incidences précédentes un coefficient a qui représente les résultats; pour l'obtenir, je prenais la formule

$$y = \frac{ax}{x + 60},$$

et remplaçant x par 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, puis y par

la valeur correspondante prise sur les courbes, j'en tirais autant de valeurs de a, très voisines les unes des autres et dont je prenais la moyenne; c'est ainsi que j'ai obtenu les formules

$$i = 70^\circ, \qquad y = \frac{0,420\,x}{x + 60},$$

$$i = 60^\circ, \qquad y = \frac{0,320\,x}{x + 60},$$

$$i = 50^\circ, \qquad y = \frac{0,220\,x}{x + 60},$$

$$i = 40^\circ, \qquad y = \frac{0,130\,x}{x + 60},$$

qui représentent les résultats avec une très grande concordance, comme l'indique le Tableau suivant, où j'ai mis en regard les valeurs calculées par ces formules et celles qui sont prises sur les courbes pour les valeurs de l'épaisseur égales à

20μμ, 30μμ, 40μμ, 50μμ, 60μμ, 80μμ,

comprises entre les limites des expériences :

	$x = 20$		$x = 30$		$x = 40$	
	calculé.	observé.	calculé.	observé.	calculé.	observé.
$i = 70^\circ$..	0,105	0,107	0,140	0,141	0,168	0,170
$i = 60$..	0,080	0,080	0,106	0,107	0,128	0,130
$i = 50$..	0,055	0,054	0,073	0,073	0,088	0,086
$i = 40$..	0,032	0,030 (1)	0,043	0,044	0,052	0,050

	$x = 50$		$x = 60$		$x = 80$	
	calculé.	observé.	calculé.	observé.	calculé.	observé
$i = 70^\circ$..	0,190	0,192	0,210	0,212	0,240	0,246
$i = 60$..	0,145	0,147	0,160	0,160	0,182	0,181
$i = 50$..	0,100	0,099	0,110	0,109	0,126	0,125
$i = 40$..	0,059	0,055	0,065	0,062	0,074	0,072

(1) Ce nombre a été corrigé comme il a été dit plus haut.

En se rappelant la précision que j'avais indiquée pour le retard $\left(\frac{4}{1000} \text{ de } \frac{\lambda}{2}\right)$, on voit que ces formules représentent les phénomènes avec une concordance remarquable; l'écart n'est qu'une fois supérieur à cette limite, et même ne dépasse pas $\frac{2}{1000}$ de $\frac{\lambda}{2}$ (sauf dans deux cas sur trente qu'on a calculés); on peut donc conclure que la précision des mesures est plus grande que celle que j'avais indiquée tout d'abord.

J'ai cherché alors à représenter le coefficient a en fonction de i et je n'ai trouvé aucun résultat satisfaisant en comparant aux fonctions suivantes de i :

$$\operatorname{tang}\frac{i}{2},\quad \operatorname{tang}^2\frac{i}{2},\quad \frac{1}{\cos\frac{i}{2}},\quad \frac{1}{\cos i},\quad \sin\frac{i}{2},\quad \sin^2\frac{i}{2},\quad \frac{\sin^2\frac{i}{2}}{\cos\frac{i}{2}},\quad \sin 2i,$$

$$\frac{\cos\frac{i}{2}}{\cos^2 i},\quad \sin i,\quad \sin^2 i,\quad A\sin i + B\sin^2 i.$$

Il faut d'ailleurs remarquer que a doit être nul pour $i = 0$ et rester fini pour $i = 90$, ce qui exclut certaines des formes précédentes ou ne leur donne qu'une valeur empirique. En comparant avec $\sin^3 i$, j'ai trouvé une concordance très grande, et je n'ai cité les essais précédents que pour montrer que le coefficient a est loin de s'identifier avec une fonction quelconque de i qui conviendrait seulement aux limites.

Pour faciliter cette recherche, j'avais représenté par 1 le plus faible de ces coefficients : 0,130; ils deviennent alors

$$1,\quad \frac{220}{130},\quad \frac{320}{130},\quad \frac{420}{130}$$

ou

$$1,\quad 1,69,\quad 2,46,\quad 3,23;$$

comparons avec le cube des sinus des angles

$$\frac{\sin^3 40^\circ}{\sin^3 40^\circ},\quad \frac{\sin^3 50^\circ}{\sin^3 40^\circ},\quad \frac{\sin^3 60^\circ}{\sin^3 40^\circ},\quad \frac{\sin^3 70^\circ}{\sin^3 40^\circ}$$

ou

$$1,\quad 1,69,\quad 2,44,\quad 3,13.$$

La comparaison de ces deux séries montre que les coefficient a peuvent se représenter par $A \sin^3 i$, où A est une constante absolue; cette forme convient d'ailleurs à la limite $i = 0$ et peut convenir pour $i = 90$; chacune des formules nous donnera une valeur de A

$$\sin^3 40^\circ = 0,2655, \qquad A = \frac{0,130}{0,2655} = 0,49,$$

$$\sin^3 50^\circ = 0,450, \qquad A = \frac{0,220}{0,450} = 0,49,$$

$$\sin^3 60^\circ = 0,650, \qquad A = \frac{0,320}{0,650} = 0,49,$$

$$\sin^3 70^\circ = 0,831, \qquad A = \frac{0,420}{0,831} = 0,505.$$

Ces valeurs sont voisines de la valeur simple $\frac{1}{2}$.

De sorte qu'on a pour le retard

$$\frac{\delta}{\frac{\lambda}{2}} = \frac{1}{2}\sin^3 i \frac{x}{x + 60}.$$

On peut se demander si cette formule s'applique quelque grande que soit l'épaisseur, ou s'il existe une épaisseur limite. Voici à cet égard les deux hypothèses que l'on peut faire et les conséquences qui en résultent :

1° Il n'existe pas d'épaisseur limite et le phénomène est entièrement régi par la loi précédente; pour une épaisseur très grande, par exemple $1000^{\mu\mu}$ ou 1 micron, on a très sensiblement

$$\frac{\delta}{\frac{\lambda}{2}} = \frac{1}{2}\sin^3 i;$$

telle est la limite vers laquelle tend ce retard; pour

$$i = 90^\circ,$$

on a

$$\delta = \frac{\lambda}{4}.$$

Faraday [1] avait d'ailleurs constaté que le retard était toujours inférieur à cette valeur.

Si cette hypothèse était exacte, le retard tendrait donc vers $\frac{\lambda}{4}$ pour l'incidence rasante, et si ce résultat était vrai pour les autres métaux dont le retard serait exprimé par une formule analogue, le coefficient A serait le même pour tous et l'on aurait

$$\frac{\delta}{\frac{\lambda}{2}} = \frac{1}{2}\sin^3 i \frac{x}{x+b},$$

où b (dont nous donnerons plus loin l'interprétation) varierait d'un métal à l'autre.

Il est d'ailleurs possible que cette limite soit particulière à l'or et que A varie d'un métal à l'autre, en présentant pour l'or la valeur simple $\frac{1}{2}$.

2° Il existe une certaine épaisseur x_1 à partir de laquelle le retard est acquis et indépendant de l'épaisseur.

Le phénomène est alors représenté par une courbe OA (*fig.* 32), puis par une droite AB, et la valeur maximum du retard est

$$\delta = \frac{\lambda}{4}\sin^3 i \frac{x_1}{x_1 + 60};$$

pour $i = 90^\circ$, on a $\frac{\lambda}{4}\frac{x_1}{x_1+60}$, et cette limite n'atteignant pas la valeur particulière $\frac{\lambda}{4}$, A n'aurait pas les propriétés

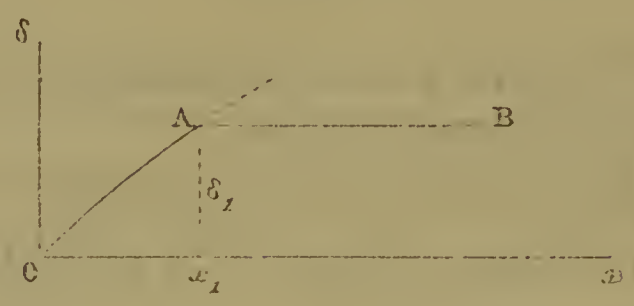
---

[1] FARADAY, *loc. cit.*

indiquées plus haut et pourrait varier d'un métal à l'autre.

Quelle que soit l'hypothèse adoptée, on peut donc ad-

Fig. 32.



mettre que A varie d'un métal à l'autre et que b est une constante ou une variable.

Les théories exposées plus loin nous éclaireront sur ce point.

L'expérience ne peut guère décider entre les deux hypothèses précédentes; car on ne peut rechercher ce qui arrive pour des épaisseurs croissantes, à cause de l'opacité du métal; cette recherche serait même très difficile dans le cas où cette épaisseur limite serait de $500^{\mu\mu}$ ($\frac{1}{2}$ micron).

D'ailleurs, dans ce cas, la limite cherchée serait

$$\frac{\lambda}{4} \sin^3 i \frac{9}{10}$$

dans l'une des hypothèses, et

$$\frac{\lambda}{4} \sin^3 i$$

dans l'autre, et cette faible différence serait difficile à mettre en évidence avec une certitude absolue.

Il ne faut donc pas en exagérer l'importance pratique, si l'on doit se servir de cette formule. On pourrait songer, par exemple, à l'utiliser pour mesurer l'épaisseur de certaines lames d'or sans les enlever de la couche de verre sur laquelle elles reposent, c'est-à-dire sans les détruire; cette

détermination par des procédés purement optiques ne les détériorerait nullement, et serait applicable à tous les métaux dont on aurait déterminé les constantes.

B. *Réflexion.*

Les lames précédemment étudiées pour la transmission m'ont donné les résultats suivants :

23 *décembre. Lame* n° 17-18. *Épaisseur* 41μμ.

i.	C.	R.	$\frac{\delta}{\frac{\lambda}{2}}$.
30°	36,110	70	0,056
40	36,25	155	0,124
50	35,50	250	0,200
60	34,25	395	0,316
70	32,30	630	0,504
80	29,80	940	0,752
85	28,25	1105	0,884

Incidence principale 69° 30'. Courbe n° 10 (*fig.* 33).

Cette courbe très régulière représente une réflexion franchement métallique : elle s'élève rapidement au-dessus de l'axe et, au delà de l'incidence principale, se continue presque par une droite sans présenter d'inflexion; pour laisser moins d'incertitude sur ce point, j'ai fait plusieurs déterminations au voisinage de l'incidence rasante.

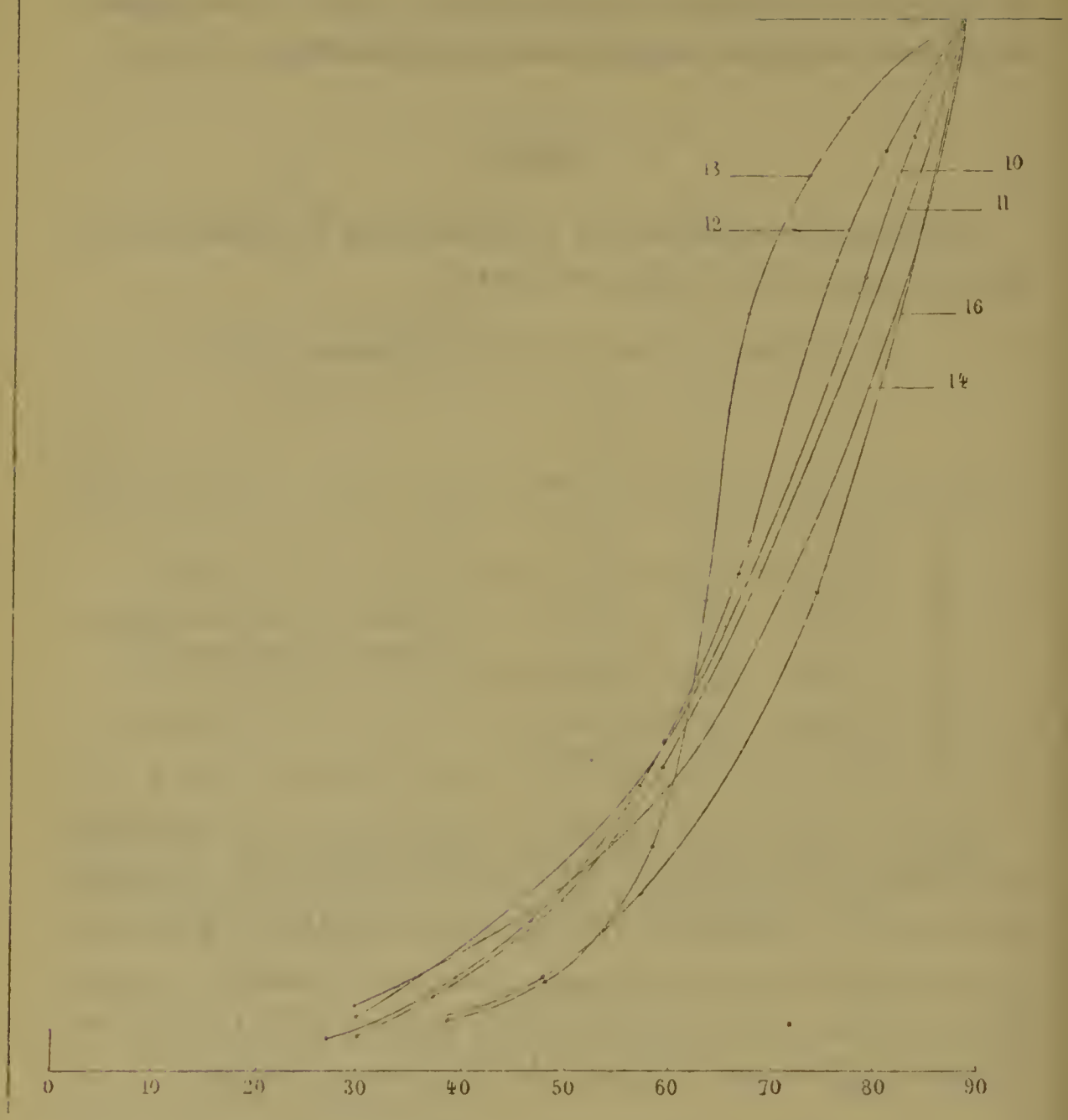
15 *décembre. Lame* n° 9-10. *Épaisseur* 29μμ.

i.	C.	R.	$\frac{\delta}{\frac{\lambda}{2}}$.
30°	37,10	50	0,040
40	36,65	115	0,092
50	35,95	205	0,164
60	34,55	365	0,292
70	32,60	600	0,480
80	30	900	0,720
85	28,80	1060	0,848

Incidence principale 71°. Courbe n° 11 (*fig.* 33).

On peut faire les mêmes remarques que plus haut.

Fig. 33.



8 *décembre. Lame* n° 8. *Épaisseur* 16μμ.

i.	C	R.	$\frac{\delta}{\frac{\lambda}{2}}$.	*i.*	$\frac{\delta}{\frac{\lambda}{2}}$.
27°.30′	37,15	45	0,036	30°	0.043
37.30	36,90	90	0,072	40	0,091
47.30	36	180	0,144	50	0,171
57.30	35,90	340	0,272	60	0,313
67.30	32,65	595	0,476	70	0,545
77.30	29,55	965	0,772	80	0,824
82.30	28,45	1095	0,876	85	0,912

Courbe n° 12 (*fig.* 33). Incidence principale 68°30′.

Cette courbe, qui a servi à calculer le second Tableau, se relève plus rapidement que la précédente, la coupe et, pour les grandes incidences, présente des ordonnées plus considérables; on tend donc vers la forme qui caractérise la réflexion vitreuse, la courbe tourne différemment sa concavité en haut et en bas; on voit nettement l'inflexion.

Cette tendance continue à s'accentuer lorsque l'épaisseur devient plus faible, comme le montre le Tableau suivant obtenu avec la lame la plus mince :

22 *décembre*. *Lame* n° 15-16. *Épaisseur* 6μμ.

i.	C.	R.	$\frac{\delta}{\frac{\lambda}{2}}$.	*i*.	$\frac{\delta}{\frac{\lambda}{2}}$.
39°	36,110	70	0,056	40°	0,058
49	36,60	120	0,096	50	0,100
59	35,35	265	0,212	60	0,240
69	30	900	0,720	70	0,755
79	28,10	1130	0,904	80	0,918

Courbe n° 13 (*fig*. 33). Incidence principale 65°.

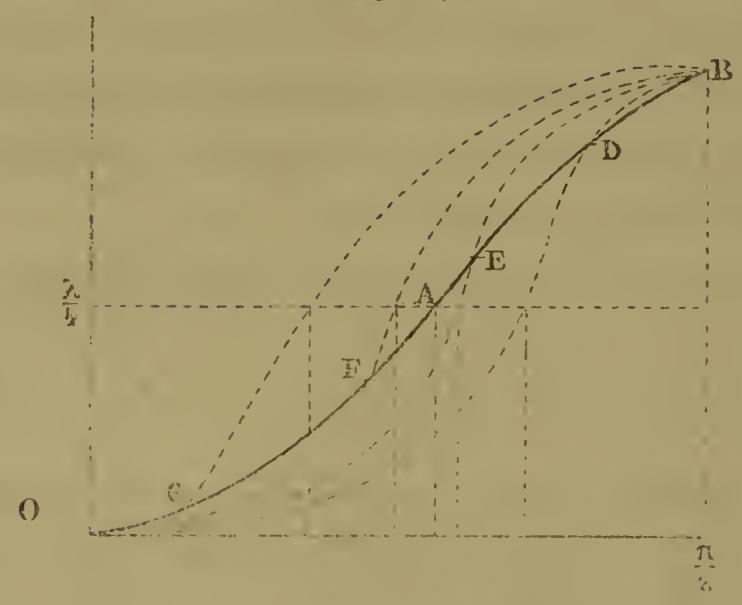
On peut résumer ces Tableaux dans le suivant :

i.	6μμ.	16μμ.	29μμ.	41μμ.
30°	»	0,043	0,040	0,056
40	0,058	0,091	0,092	0,124
50	0,100	0,171	0,164	0,200
60	0,240	0,313	0,292	0,316
70	0,755	0,545	0,480	0,504
80	0,918	0,824	0,720	0,752
85	»	0,912	0,848	0,884
Incid. princip.	65°	68°,30	71°	69°,30

Il montre qu'ici on n'aurait pas avantage, comme dans le cas de la transmission, à prendre l'épaisseur comme variable indépendante pour étudier le phénomène; car le retard ne varie pas toujours dans le même sens que l'épaisseur, et il est facile de voir qu'il doit en être ainsi. Supposons qu'on ait une courbe OAB (*fig*. 34) de retard, correspon-

dant à une certaine épaisseur, et qu'on étudie une lame plus mince pour laquelle la réflexion se rapproche davantage de la réflexion vitreuse : cela veut dire que pour les

Fig. 34.



incidences voisines de zéro les retards seront plus faibles, et que pour les incidences voisines de 90° les retards seront plus forts ; la courbe sera donc au-dessous de la première aux environs de O et au-dessus aux environs de B ; elle coupera donc la première au moins une fois.

Le point d'intersection pourra occuper quatre positions :

En D	au voisinage de	B.
En E	»	A et à droite de A.
En F	»	A et à gauche de A.
En G	»	O.

(A est le point correspondant à l'incidence principale.)

Examinons ces quatre cas.

S'il est en D, les retards seront toujours inférieurs aux premiers, sauf dans l'intervalle BD qui pourra être très petit ; de plus, l'incidence principale, au lieu de *diminuer,* aur a*augmenté;* c'est précisément ces deux conséquences qui se présentaient pour la courbe 29$^{\mu\mu}$, la première étant celle de 47$^{\mu\mu}$.

S'il est en E, les retards seront plus faibles dans une partie, plus forts dans l'autre, et l'incidence principale sera un peu plus grande que pour la première, mais plus faible que dans l'hypothèse précédente : c'est ce qui se produisait pour une lame d'épaisseur de $24^{\mu\mu}$ (expérience que je n'ai pas indiquée plus haut).

S'il est en F, l'incidence principale sera plus faible ; c'est ce qui se produisait pour la courbe de $16^{\mu\mu}$ comparée à celles de $24^{\mu\mu}$, $29^{\mu\mu}$ et $41^{\mu\mu}$.

S'il est en G, on arrive aux mêmes conclusions, mais la première phase est de moins en moins étendue ; c'est ce qui se présentait pour la courbe de $6^{\mu\mu}$ comparée à celles d'épaisseurs plus grandes.

Si donc, sous une même incidence, on considérait les retards correspondant aux épaisseurs croissantes, on aurait des nombres tantôt plus grands, tantôt plus petits, et leur représentation n'offrirait aucune simplification, bien au contraire.

On voit de même que si l'épaisseur décroît à partir de $41^{\mu\mu}$, l'incidence principale croît d'abord, pour décroître ensuite jusqu'à atteindre la valeur qu'elle doit avoir pour la lame de verre sous-jacente. Les théories exposées plus loin nous amèneront précisément à ce résultat.

Les considérations précédentes semblent montrer que, dans les métaux, l'augmentation de la valeur de l'incidence principale est non pas la *cause*, mais le *résultat* de l'existence du retard et de sa variation ; c'est cette variation qui donne à l'incidence principale des valeurs tantôt plus grandes, tantôt plus faibles ; c'est ce cas qui se présente pour l'or. Pour d'autres métaux, il peut arriver que les intersections successives des courbes soient toujours en F ou en G, et que l'incidence principale varie toujours dans le même sens. C'est ce qui semble se produire pour l'argent, d'après les déterminations suivantes de M. Mascart [1] :

---

[1] MASCART, *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 866 ; 1873.

Épaisseurs.....	230$^{\mu\mu}$	220$^{\mu\mu}$	188$^{\mu\mu}$	118$^{\mu\mu}$	82$^{\mu\mu}$	14$^{\mu\mu}$	»	»
Incidence princip.	73°.30′	72°	71°.40′	68°.45′	68°	65°	59°.45′	57°

Toutefois, il faut remarquer que les expériences ne semblent pas avoir été poussées jusqu'à l'épaisseur pour laquelle cet angle ne varie plus (l'incidence principale de l'argent étant un peu supérieure; pour le rouge, elle est de 75°); l'étude du Tableau précédent montre d'ailleurs de singulières irrégularités : ainsi, tandis que l'épaisseur varie de 118$^{\mu\mu}$ à 82$^{\mu\mu}$, l'angle ne varie que de 45′. Il est possible que dans cet intervalle il y ait le même phénomène que pour l'or, c'est-à-dire une augmentation suivie d'une diminution (de même pour l'intervalle de 188$^{\mu\mu}$ à 220$^{\mu\mu}$).

Dans l'étude de la réflexion, je ne pouvais, comme dans la transmission, employer des feuilles battues, à cause des irrégularités qu'elles présentent; mais j'avais, en revanche, la faculté d'employer des lames plus épaisses, que leur opacité empêchait d'utiliser dans l'étude de la transmission.

J'ai employé un miroir très épais où la couche d'or était déposée par galvanoplastie; son épaisseur était beaucoup plus grande que pour les lames déjà employées, de telle sorte que le phénomène ne dépendît plus de l'épaisseur et qu'on pût obtenir les *constantes* de l'or opaque.

Voici les résultats obtenus :

i.	C.	R.	$\frac{\delta}{\frac{\lambda}{2}}$.
30°	36,100	80	0,064
40	36,40	140	0,112
50	35,80	220	0,176
60	34,95	325	0,260
70	33,15	525	0,420
75	32	660	0,528
80	30,90	810	0,648

Incidence principale 74°.
Courbe n° 14 (*fig.* 33).

La déformation de la courbe a lieu dans le sens prévu, elle coupe toutes les autres et ne présente pas d'inflexion.

Influence de la nature du métal.

Je n'ai fait sur d'autres métaux qu'un petit nombre d'expériences, qui avaient surtout pour but de vérifier que la marche du phénomène était la même, et d'écarter les coïncidences qui auraient pu se présenter avec un seul métal et conduire à des généralisations inexactes.

L'argent examiné par transmission offre aussi la polarisation elliptique; les retards dépendent de l'épaisseur; l'incidence principale en dépend aussi, comme il résulte des expériences de M. Mascart, citées plus haut.

Mais les retards sont moins notables que pour l'or, toutes choses égales d'ailleurs. De plus, les franges sont moins nettes, aussi leur observation m'a paru moins précise; c'est pourquoi j'ai choisi l'or pour l'étude détaillée du phénomène.

La polarisation elliptique présentée par la réflexion est également moins énergique que pour l'or, comme il résulte des mesures suivantes faites sur une plaque épaisse d'argent obtenue par galvanoplastie :

i.	C.	R.	$\frac{\delta}{\frac{\lambda}{2}}$.	
30°	37	60	0,048	
40	36,50	130	0,104	
50	36	180 (?)	0,144(?)	
60	34,110	310	0,248	Incidence principale 76° 30′.
70	33,70	470	0,376	
75	32,65	595	0,476	
80	31,5	775	0,620	

Les feuilles battues présentent aussi des retards plus

faibles que pour l'or, et l'influence de l'argent se fait également sentir lorsqu'on a affaire à un alliage d'or et d'argent. Voici comment je m'en suis aperçu :

Après avoir employé de l'or *jaune*, je voulus employer l'or *vert* que l'on trouve dans le commerce. Ces feuilles ont un reflet vert par diffusion et une coloration bleuâtre par transmission.

Elles sont bien moins transparentes; aussi je dus employer la lumière électrique pour obtenir les résultats suivants :

β.	*i*.	R.	C.	$\frac{\delta}{\frac{\lambda}{2}}$.	
260°	31	37,10	50	0,040	
270	41	36,110	70	0,056	
280	51	36,70	110	0,088	
290	61	35,110	190	0,152	Poids $5^{mgr},1$.
350	59	36	180	0,144	Dimensions $83^{mm} \times 43^{mm}$. Épaisseur $x = 71^{\mu\mu}$.
360	»	»	»	»	
10	39	36,115	65	0,052	
20	29	37,15	45	0,036	

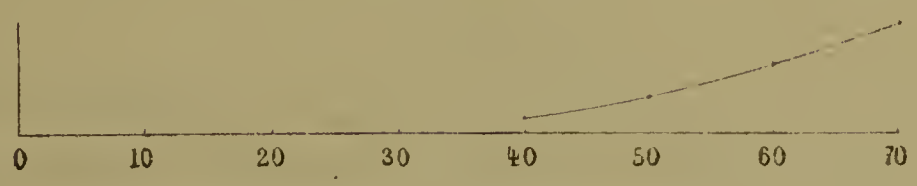
La courbe, comparée à celle relative à l'or, montre une diminution notable dans le retard; j'ai pensé que cette diminution provenait de la présence de l'argent qui produisait en même temps le reflet vert et la coloration bleue. En effet, en traitant cette feuille par l'eau régale, j'ai constaté la formation de chlorure d'argent qui se rassemblait au fond du tube à essai.

Je me suis également servi d'un carreau platiné qui m'a donné pour la transmission des retards plus faibles :

β.	*i*.	C.	R.	$\frac{\delta}{\frac{\lambda}{2}}$.		
				$\frac{310° + 253}{2}$	$= 281°,30$	
230°	38°,30	37,40	20	0,016		
				$\frac{320° + 243°,30}{2}$	$= 281°,45$	281°45′.
240	48,30	37,20	40	0,032		
250	58,30	36,110	70	0,056		
				$\frac{330° + 233°,30}{2}$	$= 281°,45$	
260	68,30	36,80	100	0,088		
310	61,30	36,100	80	0,064		
320	51,30	37,10	50	0,040		
330	41,30	37,35	25	0,020		

i.	R.	$\frac{\delta}{\frac{\lambda}{2}}$.	
40°	22	0,017	
50	45	0,036	(Courbe de
60	75	0,060	la *fig*. 35).
70	110	0,088	

Fig. 35.



Pour la réflexion, on a :

i.	C.	R.	$\frac{\delta}{\frac{\lambda}{2}}$.	*i*.	C.	R.	$\frac{\delta}{\frac{\lambda}{2}}$.
30°	37,10	50	0,040	30°	37,5	55	0,044
40	36,100	80	0,064	40	36,95	95	0,076
50	36,50	130	0,104	50	36,10	170	0,136
60	35,55	245	0,196	60	35,10	290	0,232
70	34	420	0,336	70	33,50	490	0,392
75	32,85	575	0,460	75	32,30	630	0,504
80	31	780	0,604	80	30,100	800	0,640
Incidence principale 76° 30′.				Incidence principale 75°.			

En opérant avec un miroir de platine épais, j'ai obtenu le deuxième Tableau dont la courbe diffère notablement

de la précédente; donc pour le carreau platiné, les retards étaient loin d'être acquis.

A propos de cette incidence principale (76° 30′), rappelons que M. Mouton [1] a trouvé, pour ces carreaux platinés, 79°, dans le cas d'une lumière dont la longueur d'onde est $0^{mm},0014$, et il résulte de ces mêmes expériences que la valeur de l'incidence principale diminue avec la longueur d'onde de la lumière employée, ce qui est d'accord avec les résultats que j'ai obtenus.

---

[1] MOUTON, *Journal de Physique*, t. VII, p. 157.

SUR LA POLARISATION ELLIPTIQUE DES RAYONS RÉFLÉCHIS ET TRANSMIS PAR LES LAMES MÉTALLIQUES MINCES;

PAR M. MESLIN.

DEUXIÈME PARTIE.

THÉORIE.

I. — TRANSMISSION.

En considérant la surface d'une lame, on est amené à penser que les couches profondes ne sont pas identiques avec les couches superficielles, par suite du travail dont la surface a été l'objet ou par suite de ces actions moléculaires qui ne sont sensibles qu'à de petites distances et dont Laplace a fait la base de sa théorie de la capillarité.

On sait qu'il a démontré, par la considération de ces forces, qu'il se produisait sur la surface un excès de pression qui va en diminuant avec la profondeur, et qui ne devient nul qu'à une distance égale au rayon de la sphère d'activité. En appliquant ces mêmes considérations aux couches terminales d'une lame et à l'éther qui les imprègne, on voit que ces couches ne sont point identiques au point de vue optique, puisque l'élasticité, constante dans l'une d'elles, varie en passant à la tranche voisine.

On a donc une *couche de passage* (1), déjà considérée

(1) POINCARÉ, *Théorie mathématique de la lumière*, p. 336.

par M. Potier ([1]) et par M. Drude ([2]), qui se comporte comme un milieu cristallisé, où l'élasticité varierait en outre avec la profondeur. Si alors un rayon polarisé tombe sur une telle lame, les deux vibrations principales ne se comporteront pas de la même manière, puisqu'elles correspondent à des directions suivant lesquelles l'élasticité n'est pas la même.

L'une de ces vibrations pourra donc prendre par rapport à l'autre un certain retard; c'est ce que l'expérience indique.

De plus, la différence de constitution de ces couches devient de moins en moins marquée à mesure qu'on considère des couches plus profondes, et, à partir d'une certaine profondeur, la substance devient homogène, c'est-à-dire que les deux vibrations se trouvent dans les mêmes conditions; d'où il résulte que le retard produit par une même couche doit devenir de moins en moins notable quand cette couche se trouve à des profondeurs plus grandes, et qu'il devient nul à partir d'une certaine limite; le retard produit par une lame finie doit donc augmenter moins vite que l'épaisseur, et devenir sensiblement constant à partir d'une certaine valeur; c'est encore ce que l'expérience indique.

Remarquons que la production de ce retard n'entraîne aucune hypothèse sur la nature du chemin suivi par le rayon lumineux, et sur la façon dont se produit la déviation, c'est-à-dire l'incurvation AB du rayon. Et il doit en être ainsi, car les deux rayons polarisés dans les deux azimuts principaux suivent le même chemin OABC et le retard doit provenir, non pas de la différence des chemins suivis, mais des conditions différentes dans lesquelles se trouvent les deux vibrations qui se propagent suivant ce même che-

---

([1]) Potier, *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 617, et t. CVIII, p. 599.
([2]) Drude, *Wiedemann's Annalen*, 1889, t. XXXVI, p. 532 et p. 865.

min, de même que dans la réfraction vitreuse, les deux vibrations subissent d'inégales variations d'amplitude, bien que les rayons correspondants aient suivi la même route.

Le défaut d'homogénéité, qui est la cause du retard qui nous occupe, provient donc d'une force qui prend naissance à la surface du métal et qui varie en sens inverse de la distance à la surface, tout en restant finie sur celle-ci; le retard doit suivre la même loi, c'est-à-dire varier en sens inverse de la profondeur z à laquelle se trouve la tranche considérée, et, comme il doit rester fini pour $z = 0$, on peut penser qu'il est inversement proportionnel à une certaine puissance de $z + b'$ (b' étant une constante).

Nous admettrons qu'il est inversement proportionnel au carré de cette quantité et en outre proportionnel à l'épaisseur dz de la couche traversée. Nous aurons donc

$$\frac{p\,dz}{(z+b')^2}$$

pour expression du retard imprimé par une couche dz située à une profondeur z.

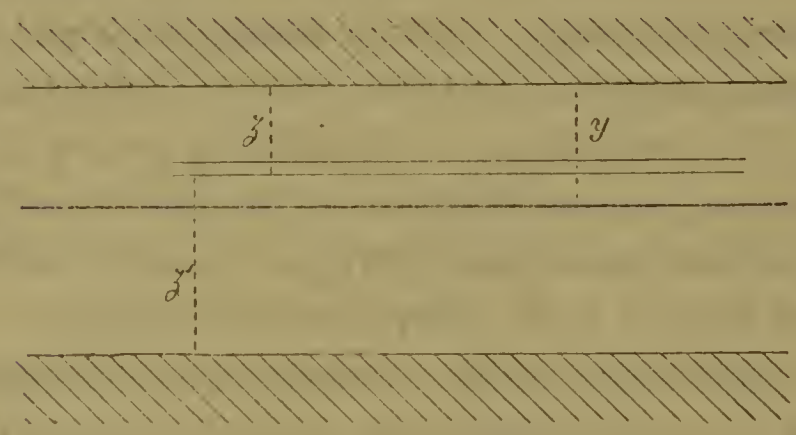
Au point de vue géométrique, on peut dire que le retard est inversement proportionnel au carré de la distance de la tranche à une certaine couche située en avant du métal à une distance b'; j'aurai à reparler plus loin de cette couche située en avant du métal; je l'appellerai, pour abréger, *couche sensible externe*.

Nous admettrons que, lorsqu'un rayon traverse une lame métallique, on peut supprimer cette lame par la pensée, prendre la même origine pour les vibrations principales à la condition de modifier les amplitudes par suite de l'absorption et d'affecter l'une de ces vibrations d'un retard calculé d'après la loi précédente qui régit le retard élémentaire.

Retard produit jusqu'à une profondeur y dans une lame d'épaisseur x.

Soit une couche d'épaisseur dz située à une distance z de la surface (*fig.* 36); si l'on considère des lames très

Fig. 36.



minces, cette couche subit également l'action du voisinage de l'autre surface; l'excès de pression qui règne dans cette couche est donc augmenté, et le retard produit doit se composer de deux termes qui exprimeront l'action des deux surfaces; z étant la distance à la première surface, le premier terme sera

$$\frac{p\,dz}{(z+b')^2};$$

z' étant la distance à la deuxième surface, le deuxième sera, en valeur absolue, $\frac{p\,dz}{(z'+b')^2}$; or $dz = -dz'$; on a donc, en ajoutant ces deux retards,

$$\frac{p\,dz}{(z+b')^2} - \frac{p\,dz'}{(z'+b')^2};$$

z varie de o à y,
z' varie de x à $x-y$.

Le retard total sera donc

$$\int_0^y \frac{p\,dz}{(z+b')^2} - \int_x^{x-y} \frac{p\,dz'}{(z'+b')^2} = \int_0^y \frac{p\,dz}{(z+b')^2} + \int_{x-y}^x \frac{p\,dz}{(z+b')^2}.$$

Retard total produit par une lame d'épaisseur x.

En faisant $y = x$ dans les deux intégrales précédentes, elles deviennent égales entre elles, et l'on a pour le retard évalué en fraction de $\frac{\lambda}{2}$

$$\frac{\delta}{\frac{\lambda}{2}} = 2\int_0^x \frac{p\,dz}{(z+b')^2} = 2\left[-\frac{p}{z+b'}\right]_0^x = 2\left[\frac{p}{b'} - \frac{p}{x+b'}\right] = \frac{2\frac{p}{b'}x}{x+b'}.$$

Or nous avons trouvé par expérience la formule

$$\delta = \frac{\lambda}{2}\,\frac{ax}{x+b};$$

nous aurons donc une interprétation des constantes a et b : b, c'est-à-dire b', représente l'épaisseur de la couche sensible externe : nous avons trouvé que c'était une épaisseur évaluée en $\mu\mu$ et indépendante des autres unités adoptées, c'est une des conditions qu'elle doit remplir; enfin elle doit être indépendante de l'incidence, c'est précisément ce qu'on a trouvé; a est relié à p, r et b' par la relation

$$a = \frac{2p}{b'};$$

p représente le retard élémentaire $\left(\text{évalué en fraction de } \frac{\lambda}{2}\right)$, rapporté à l'unité d'épaisseur et à l'unité de distance, la couche étant traversée dans une direction qui dépend de i : la valeur de p et par conséquent de a doit dépendre de i et de l'unité employée pour évaluer les retards. Or

$$a = \mathrm{A}\sin^3 i,$$

$$p = \frac{\mathrm{A}}{2}\,b'\sin^3 i.$$

Prenons sur le rayon incident une longueur IA con-

stante (par exemple la longueur d'onde) et projetons IA sur la surface

$$IB = IA \sin i;$$

$\sin^3 i$ représente une quantité proportionelle au volume de la sphère de rayon IB, c'est-à-dire au nombre de molécules qu'elle contient.

La formule

$$p = \frac{A}{2} b' \sin^3 i$$

peut donc s'énoncer en disant que le retard p est proportionnel à l'épaisseur de la couche sensible et au nombre de molécules contenues dans une certaine sphère dont le rayon s'obtient en projetant sur la surface une longueur constante comptée sur le rayon incident.

Avant d'aborder l'étude de la réflexion, développons l'expression du retard produit jusqu'à une profondeur y par une lame d'épaisseur x : on a trouvé pour ce retard

$$\frac{\delta}{\frac{\lambda}{2}} = \int_0^y \frac{p\,dz}{(z+b')^2} + \int_{x-y}^x \frac{p\,dz}{(z+b')^2},$$

ce qui donne

$$\frac{p}{b'} - \frac{p}{y+b'} + \frac{p}{x-y+b'} - \frac{p}{x+b'},$$

expression à laquelle nous ferons subir les transformations suivantes :

$$\frac{\frac{py}{b'}}{y+b'} + \frac{py}{(x+b')(x-y+b')}$$
$$= \frac{p}{b'}\frac{y}{y+b'}\left[1 + \frac{(y+b')b'}{(x+b')(x-y+b')}\right].$$

Remplaçons $\frac{p}{b'}$ par la valeur que nous a donnée l'expérience

$$\frac{2p}{b'} = A \sin^3 i;$$

il vient

$$A \sin^3 i \frac{y}{y+b'}\left[\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\frac{(y+b')b'}{(x+b')(x-y+b')}\right].$$

Étudions comment varie la fraction $\frac{(y+b')b'}{(x-y+b')(x+b')}$; elle est toujours plus petite que l'unité, car on a toujours

$$y<x, \qquad y+b'<x+b', \qquad b'<x-y+b',$$

d'où

$$(y+b')b'<(x+b')(x-y+b').$$

Lorsque y croît, le numérateur augmente, le dénominateur diminue, la fraction croît en partant de la valeur minimum $\frac{b'^2}{(x+b')^2}$.

De même, x n'entrant qu'au dénominateur et comme terme additif, elle diminue quand x croît et part de la valeur 1 (y étant toujours inférieur à x).

Désignons par $\theta(x,y)$ la parenthèse

$$\left[\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\frac{(y+b')b'}{(x+b')(x-y+b')}\right].$$

$\theta(x,y)$ croît avec y en partant de la valeur

$$\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\frac{b'^2}{(x+b')^2},$$

et tend vers 1.

$\theta(x,y)$ décroît quand x augmente et tend vers $\frac{1}{2}$ en partant de la valeur 1. On a donc toujours

$$0<\theta(x,y)<1, \qquad \theta'_x(x,y)<0, \qquad \theta'_y(x,y)>0.$$

Le retard sera en définitive

$$\frac{\delta}{\frac{\lambda}{2}} = A \sin^3 i \frac{y}{y+b'}\,\theta(xy),$$

et si un rayon pénètre dans une lame d'épaisseur x jus-

qu'à une profondeur y, puis revient à la surface, il subira dans ce retour les mêmes retards; le retard total obtenu en doublant le précédent sera

$$\frac{\delta}{\frac{\lambda}{2}} = 2\,A \sin^3 i \frac{y}{y+b'}\,\theta(x,y).$$

Or, nous avons trouvé pour l'or $A = \frac{1}{2}$; on a donc

$$\frac{\delta}{\frac{\lambda}{2}} = \sin^3 i \frac{y}{y+b'}\,\theta(x,y), \qquad \frac{2\pi\delta}{\lambda} = \frac{\pi}{2}\,2\sin^3 i \frac{y}{y+b'}\,\theta(x,y).$$

C'est la formule que nous utiliserons.

Cas de deux lames métalliques superposées.

J'ai constaté qu'en superposant deux lames métalliques d'épaisseur x et x', le retard observé était la somme des deux retards que présentent les deux lames prises séparément; il était égal à

$$\frac{\lambda}{2}\,\frac{1}{2}\sin^3 i \frac{x}{x+b'} + \frac{\lambda}{2}\,\frac{1}{2}\sin^3 i \frac{x'}{x'+b'},$$

et non pas au retard présenté par une lame d'épaisseur $x + x'$, qui serait

$$\frac{\lambda}{2}\,\frac{1}{2}\sin^3 i \frac{x+x'}{x-x'-b'}.$$

Ces deux retards peuvent, d'ailleurs, être très différents.

Prenons, par exemple, deux lames également épaisses : le premier retard devient

$$\frac{\lambda}{2}\,\frac{1}{2}\sin^3 i \frac{2x}{x+b'};$$

le second retard devient

$$\frac{\lambda}{2}\,\frac{1}{2}\sin^3 i \frac{2x}{2x+b'}:$$

le rapport est $\frac{2x+b'}{x+b'}$; si $x = b' = 60^{\mu\mu}$, ce rapport est

égal à $\frac{3}{2}$; il est assez différent de 1 pour qu'on puisse nettement se prononcer.

Ce résultat est conforme à la théorie; chaque lame agit isolément, pourvu que la distance des couches soit supérieure à $2\,b'$; c'est ce qui se produit forcément quand on superpose des lames métalliques déposées sur verre.

II. — Réflexion.

J'ai cherché si l'étude précédente de la transmission ne permettrait pas de rendre compte des phénomènes présentés par la réflexion, tels que le retard, l'existence d'un minimum différent de zéro pour v', et de tirer quelque indication sur le mécanisme de la réflexion.

1° On ne peut admettre que la réflexion s'opère seulement sur la surface antérieure du métal ou en avant de cette surface, car les expériences des pages 78-80 montrent que le retard varie avec l'épaisseur et que la seconde surface doit intervenir. Cette hypothèse conviendrait tout au plus pour l'incidence rasante, où le résultat est indépendant de l'épaisseur.

2° On ne peut admettre que la réflexion se produise seulement sur la seconde surface, car on ne pourrait ainsi s'expliquer le pouvoir réflecteur considérable des métaux, à cause de l'absorption produite par la couche mince qui serait traversée; de plus, dans cette hypothèse, le retard devrait toujours dépendre de l'épaisseur; or, il est constamment égal à $\frac{\lambda}{2}$ pour $i = 90$, quelle que soit l'épaisseur (cette hypothèse serait vraie tout au plus pour les faibles incidences); enfin le pouvoir réflecteur des métaux diminuerait toujours lorsque l'épaisseur augmente, ce qui est contraire à l'expérience.

3° Pour cette même raison, la réflexion ne peut s'opérer en partie sur la première surface et en partie sur la seconde.

4° On peut, au contraire, admettre que la réflexion s'opère dans toute l'épaisseur de la couche métallique (au moins lorsque cette épaisseur est inférieure à une certaine limite), chaque molécule entrant en vibration et devenant à son tour un centre d'ébranlement. Ce genre de réflexion ne peut exister seul ; car il serait incapable de produire sous l'incidence rasante le retard $\frac{\lambda}{2}$, *quelle que soit l'épaisseur*. Il faut donc qu'il existe en même temps que le premier mode, capable de produire toujours, sous l'incidence rasante, le retard en question et devenant *prédominant* par rapport à l'autre qui dépend essentiellement de l'épaisseur ; il faut alors que ce premier mode de réflexion soit indépendant de l'épaisseur de la couche métallique.

C'est cette réflexion par la couche interne qui caractérise la réflexion dite *métallique* ou *réflexion par les substances absorbantes*. Dans les substances transparentes, comme le verre, le premier mode de réflexion existe seul et les molécules, n'exerçant aucune absorption sur la lumière qui les traverse, ne participent pas au mouvement vibratoire, c'est-à-dire ne sont pas des centres d'ébranlement. Dans les autres substances, les molécules absorbent la lumière, c'est-à-dire réagissent sur le mouvement vibratoire et se comportent à leur tour comme des centres d'action ; ici encore, on a donc une sorte d'*émission* qui correspond à une *absorption*.

Or, le mouvement vibratoire provenant de chacune de ces couches internes traverse les couches métalliques antérieures, et nous avons vu dans la première Partie que ce passage produit un certain retard : d'où il résulte que *retard* et *absorption* sont deux faits connexes, comme l'indiquait l'expérience. Nous sommes alors conduits à la conception suivante :

Le faisceau réfléchi sur un métal provient partiellement du faisceau réfléchi en avant du métal, par exemple dans

la couche sensible externe, et partiellement de la lumière réfléchie par les couches internes; ces différents faisceaux interfèrent, de telle sorte qu'on obtiendra le retard total en les composant de façon à tenir compte des retards individuels et des intensités de ces différents rayons. On prendra pour le retard la formule trouvée plus haut par l'expérience et par la théorie.

Si l'on a affaire à une lame très mince reposant sur un deuxième milieu, il faudra enfin tenir compte du faisceau réfléchi sur la seconde face.

Entrons plus avant dans ce mécanisme.

Remarquons tout d'abord que les actions moléculaires dont nous avons parlé sont de plusieurs sortes. On peut considérer :

1° Les actions qui s'exercent entre les molécules de métal : elles produisent dans la couche métallique (et dans celle-ci seulement) un excès de pression transmis à l'éther qui imprègne cette couche, et c'est cet excès de pression qui est la cause du retard observé; il ne faut donc pas s'étonner si ce retard ne se produit que dans cette couche métallique et non pas dans la couche sensible par une sorte de continuité qui ne doit pas exister, puisque sur la surface même du métal il y a une discontinuité de constitution produite par la présence des molécules métalliques.

2° Les actions qui s'exercent entre les molécules d'éther ou entre celles-ci, d'une part, et les molécules métalliques, de l'autre : elles s'exerceront donc en avant de la surface et produiront une condensation particulière de l'éther au voisinage de cette surface à partir d'une distance égale au rayon de la sphère d'activité (sphère relative à ces sortes d'action et qui peut être différente de la première qu'on a envisagée). Telle est donc la signification de cette *couche sensible,* qui n'est pas seulement une conception analytique.

Première reflexion. — Elle s'opère en avant du métal, sans qu'il soit nécessaire de spécifier où elle se produit exactement. Or, dans cette couche sensible, il y a une variation de la densité ou de l'élasticité de l'éther.

Cette variation est la cause de cette réflexion qui s'opère alors dans cette couche et qui se produit *sans qu'il y ait absorption;* c'est la réflexion dite *des substances transparentes:* la théorie de Fresnel est donc entièrement applicable à cette réflexion, et les amplitudes principales v et v' sont données par les formules connues

$$v = \frac{\sin(i-r)}{\sin(i+r)}, \qquad v' = \frac{\tang(i-r)}{\tang(i+r)}.$$

v croît constamment avec i jusqu'à devenir égal à 1. v' diminue jusqu'à devenir nul pour une certaine valeur i', puis change de signe pour croître jusqu'à 1 en valeur absolue; c'est-à-dire qu'au voisinage de l'incidence rasante la lumière est presque totalement réfléchie par cette couche externe, et la quantité qui pénètre à l'intérieur est très faible; le deuxième mode de réflexion interviendra peu ou point; au contraire, près de l'incidence normale, le pouvoir réflecteur de la couche sensible est faible (toujours d'après les formules de Fresnel); la plus grande partie de la lumière pénètre à l'intérieur et y subit le deuxième mode de réflexion, qui est alors prédominant.

Quant au retard de v' par rapport à v, il est nul comme le veut la théorie de Fresnel, ou bien, à cause du changement de signe qui s'est effectué pour i', on peut dire (c'est une locution équivalente) que le retard varie de o à $\frac{\lambda}{2}$, lorsque l'incidence passe par i'; mais, en même temps, v' s'annule, et il ne s'agit pas d'un fait nouveau, il est contenu dans la théorie de Fresnel et n'a pas besoin d'explication spéciale.

Deuxième réflexion. — Soit u' l'amplitude de la vibra-

tion qui pénètre au delà de la couche sensible (vibration qui s'effectue dans le plan d'incidence), et soit une couche d'épaisseur dy placée à une profondeur y : elle renverra une certaine quantité de lumière qui aura pénétré à cette profondeur. Cherchons l'amplitude et le retard. A la profondeur y, l'amplitude sera $\frac{u'}{\alpha^y}$, α étant un coefficient d'absorption.

L'amplitude de la vibration émise sera $\frac{ku'}{\alpha^y}$, k étant un coefficient qui caractérise cette réflexion interne; il varie dans le même sens que l'absorption, c'est-à-dire dans le même sens que $\alpha - 1$. En revenant à la surface, l'amplitude sera modifiée de la même manière et deviendra $\frac{ku'}{\alpha^{2y}}$; l'amplitude émergente sera $\frac{ku'^2}{\alpha^{2y}}$.

Quant au retard, il a été calculé plus haut : on a

$$\frac{2\pi\delta}{\lambda} = \frac{\pi}{2}\, 2\sin^3 i\, \frac{y}{y+b'}\, \theta(xy);$$

une couche d'épaisseur dy donnera pour l'amplitude $\frac{ku'^2}{\alpha^{2y}}\, dy$ et, chaque couche se comportant de la même manière, il faudra composer tous ces mouvements vibratoires. Le retard Δ et l'amplitude A sont donnés par

$$\operatorname{tang} 2\pi \frac{\Delta}{\lambda} = \frac{\Sigma a \sin 2\pi \frac{\delta}{\lambda}}{\Sigma a \cos 2\pi \frac{\delta}{\lambda}},$$

$$A^2 = \left(\Sigma a \sin 2\pi \frac{\delta}{\lambda}\right)^2 + \left(\Sigma a \cos 2\pi \frac{\delta}{\lambda}\right)^2.$$

Ici

$$a = \frac{ku'^2}{\alpha^{2y}}\, dy.$$

On a donc

$$\operatorname{tang} 2\pi \frac{\Delta}{\lambda} = \frac{\displaystyle\int_0^x \frac{ku'^2}{\alpha^2 y} \sin\left[\frac{\pi}{2} 2\sin^3 i \frac{y}{y+b'} \theta(xy)\right] dy}{\displaystyle\int_0^x \frac{ku'^2}{\alpha^2 y} \cos\left[\frac{\pi}{2} 2\sin^3 i \frac{y}{y+b'} \theta(xy)\right] dy},$$

$$A^2 = \left\{ \int_0^x \frac{ku'^2}{\alpha^2 y} \sin\left[\frac{\pi}{2} 2\sin^3 i \frac{y}{y+b'} \theta(xy)\right] dy \right\}^2$$
$$+ \left\{ \int_0^x \frac{ku'^2}{\alpha^2 y} \cos\left[\frac{\pi}{2} 2\sin^3 i \frac{y}{y+b'} \theta(xy)\right] dy \right\}^2.$$

Dans chacune de ces intégrales, on peut mettre ku'^2 en facteur et, en désignant par $S(x)$ et $C(x)$ les intégrales ainsi modifiées, on a

$$\operatorname{tang} 2\pi \frac{\Delta}{\lambda} = \frac{ku'^2 S(x)}{ku'^2 C(x)} = \frac{S(x)}{C(x)},$$
$$A^2 = k^2 u'^4 [S^2(x) + C^2(x)].$$

Propriétés des intégrales S (x) *et* C (x).

Résumons, à l'aide d'une interprétation graphique, les propriétés de ces intégrales, et considérons d'abord le cas où x est très grand, c'est-à-dire où ces intégrales sont prises entre o et ∞; désignons par S et C les intégrales ainsi limitées; ce sont elles que nous aurons à envisager pour les lames très épaisses.

Intégrales S *et* C.

$$S(x) = \int_0^x \frac{1}{\alpha^2 y} \sin\left[\frac{\pi}{2} 2\sin^3 i \frac{y}{y+b'} \theta(xy)\right] dy,$$

$$C(x) = \int_0^x \frac{1}{\alpha^2 y} \cos\left[\frac{\pi}{2} 2\sin^3 i \frac{y}{y+b'} \theta(xy)\right] dy.$$

Lorsque x augmente indéfiniment, $\theta(xy)$ tend vers $\frac{1}{2}$,

pourvu que y n'augmente pas indéfiniment; or l'épaisseur de la couche qu'on considérera et qui agit effectivement est toujours très faible à cause de l'absorption. Cela revient à dire, comme dans l'étude de la diffraction, que les premiers termes de l'intégrale sont prépondérants et font acquérir à celle-ci une valeur très voisine de sa valeur limite.

On a donc

$$S = \int_0^\infty \frac{1}{\alpha^{2y}} \sin\left(\frac{\pi}{2}\sin^3 i \frac{y}{y+b'}\right) dy,$$

$$C = \int_0^\infty \frac{1}{\alpha^{2y}} \cos\left(\frac{\pi}{2}\sin^3 i \frac{y}{y+b'}\right) dy.$$

L'arc dont on a à prendre le sinus ou le cosinus est toujours inférieur à $\frac{\pi}{2}$; ces lignes trigonométriques sont positives, il en est de même de chaque terme élémentaire de ces intégrales qui sont donc positives quel que soit i. Cela résulte d'ailleurs de la construction suivante.

Traçons la courbe (*fig.* 37, n° 1)

$$w = \frac{1}{\alpha^{2y}},$$

puis la courbe (*fig.* 37, n° 2)

$$w = \frac{1}{\alpha^{2y}} \sin\left(\frac{\pi}{2}\sin^3 i \frac{y}{y+b'}\right);$$

pour cela on multiplie toutes les ordonnées de la courbe (1) par le sinus de l'arc considéré; on a la courbe (2) qui part de l'axe pour y revenir à l'infini, et l'intégrale S est représentée par l'aire comprise entre cette courbe et l'axe.

L'intégrale C est fournie de même par la courbe (*fig.* 38, n° 3)

$$w = \frac{1}{\alpha^{2y}} \cos\left(\frac{\pi}{2}\sin^3 i \frac{y}{y+b'}\right).$$

Cherchons comment S et C varient avec i.

Fig. 37.

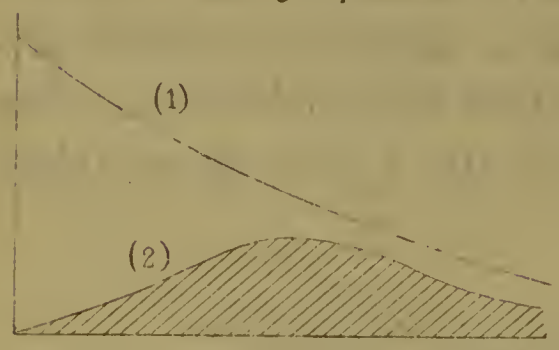
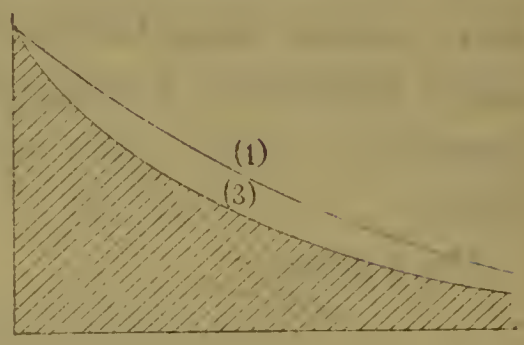


Fig. 38.



En dérivant sous le signe $\int$, on a

$$\frac{dS}{di} = \int_0^\infty \frac{1}{\alpha^2 y} \cos\left(\frac{\pi}{2}\sin^3 i \frac{y}{y+b'}\right) \times \frac{\pi}{2}\frac{y}{y+b'} 3\sin^2 i \cos i\, dy,$$

$$\frac{dC}{di} = -\int_0^\infty \frac{1}{\alpha^2 y} \sin\left(\frac{\pi}{2}\sin^3 i \frac{y}{y+b'}\right) \times \frac{\pi}{2}\frac{y}{y+b'} 3\sin^2 i \cos i\, dy.$$

Les mêmes considérations que plus haut montreraient que ces intégrales sont positives; on a donc

$$\frac{dS}{di} > 0 \qquad \text{et} \qquad \frac{dC}{di} < 0;$$

donc, lorsque i croît, S croît, tandis que C décroît; cela résulte d'ailleurs de ce que l'arc $\frac{\pi}{2}\sin^3 i \frac{y}{y+b'}$ croît avec i, et comme il est toujours inférieur à $\frac{\pi}{2}$, son sinus augmente et son cosinus diminue lorsque i augmente.

Signe des intégrales S (x) *et* C (x).

$$S(x) = \int_0^x \frac{1}{\alpha^2 y} \sin\left[\frac{\pi}{2} 2\sin^3 i \frac{y}{y+b'} \theta(xy)\right] dy.$$

Le coefficient de $\frac{\pi}{2}$ est toujours inférieur à 2; l'arc est toujours inférieur à π, son sinus est positif; tous les termes de cette intégrale étant positifs, il en est de même de $S(x)$; on a donc toujours $S(x) > 0$.

Quant à $C(x)$, il y a un cas où l'on peut affirmer qu'on a le même résultat : il suffit en effet que l'on ait $2\sin^3 i < 1$ (c'est-à-dire $i < 52^\circ$) pour que l'arc soit toujours inférieur à $\frac{\pi}{2}$ et que son cosinus soit positif.

Supposons que l'on ait $2\sin^3 i > 1$, c'est-à-dire $i > 52^\circ$, alors certains des termes élémentaires peuvent devenir négatifs : ce sont ceux qui correspondront aux valeurs de y données par

$$2\sin^3 i \frac{y}{y+b'} \theta(xy) > 1.$$

En adoptant alors la même représentation que plus haut, on voit que $C(x)$ peut être représentée par une aire formée de deux parties : la partie OAB, qui est une aire positive, et la partie ACD, qui est une aire négative et qui se retranche de la précédente, de telle sorte que, pour une valeur assez grande de i et de x, il peut arriver que l'aire totale soit négative (*fig.* 40).

Variation des intégrales $S(x)$ *et* $C(x)$ *en fonction de* i.

Prenons les dérivées de ces intégrales par rapport à i :

$$\frac{\partial C(x)}{\partial i} = -\int_0^x \frac{\pi}{2} 6\sin^2 i \cos i \frac{y}{y+b'} \theta(xy) \frac{1}{\alpha^2 y} \sin\left[\frac{\pi}{2} 2\sin^3 i \frac{y}{y+b'} \theta(xy)\right] dy.$$

On voit, comme plus haut, que tous les termes de cette intégrale sont toujours positifs ; on a donc toujours

$$\frac{\partial C(x)}{\partial i} < 0;$$

donc $C(x)$ décroît toujours lorsque i augmente. On a de même

$$\frac{\partial S(x)}{\partial i} = \int_0^x \frac{\pi}{2} 6\sin^2 i \cos i \frac{y}{y+b'} \theta(xy) \frac{1}{\alpha^2 y} \cos\left[\frac{\pi}{2} 2\sin^3 i \frac{y}{y+b'} \theta(xy)\right] dy.$$

Comme pour $C(x)$, on ne peut, pour le signe de cette intégrale, se prononcer dans le cas général, c'est-à-dire quel que soit i; toutefois, lorsque i est inférieur à 52°, tous les termes de l'intégrale sont positifs. Il en est de même de leur somme; il en résulte qu'on peut affirmer que, au moins dans cet intervalle, $S(x)$ croît avec i.

Variation de $C(x)$ avec x.

On peut étudier complètement cette variation en dérivant par rapport à x, mais on a à différentier sous le signe $\int$ et l'on arrive à une expression un peu compliquée

$$\frac{\partial C(x)}{\partial x} = \int_0^x \frac{-\theta'_x(xy)}{\alpha^2 y} \sin\left[\frac{\pi}{2} 2 \sin^3 i \frac{y}{y+b'} \theta(xy)\right] dy$$
$$+ \cos\left[\frac{\pi}{2} 2 \sin^3 i \frac{x}{x+b'} \theta(xx)\right].$$

Nous nous bornerons à tirer de l'interprétation géométrique les résultats qui nous seront nécessaires dans la suite.

Supposons que i soit inférieur à 52°, tous les termes sont positifs et l'intégrale $C(x)$ est représentée par l'aire OABC (*fig.* 39).

Supposons que x devienne un peu plus grand, alors $\theta(xy)$ devient plus petit. L'arc décroît, le cosinus augmente, chaque terme élémentaire devient plus grand et comme, en outre, la limite supérieure x devient elle-même plus grande, on peut affirmer que dans cet intervalle $C(x)$ croît avec x; car, dans le deuxième cas, elle est représentée par l'aire OAB'C'.

Mais il n'en sera plus ainsi lorsque certains des termes élémentaires deviendront négatifs (*fig.* 40); car, à cause de l'aire soustractive, on ne pourra affirmer que $C(x)$ ait crû quand x a augmenté. Cela tient à ce que, dans l'expression

de $\frac{\partial C(x)}{\partial x}$, la première intégrale est toujours positive, car on a $b'_x(xy) < 0$, et le deuxième terme, qui est un cosinus,

Fig. 39.

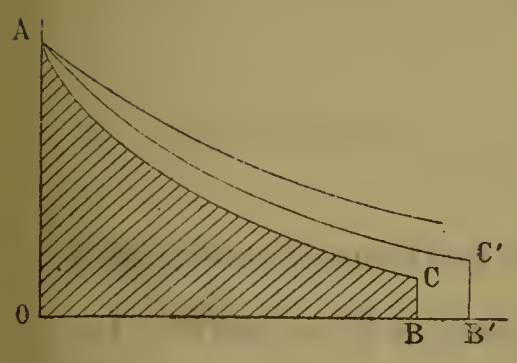
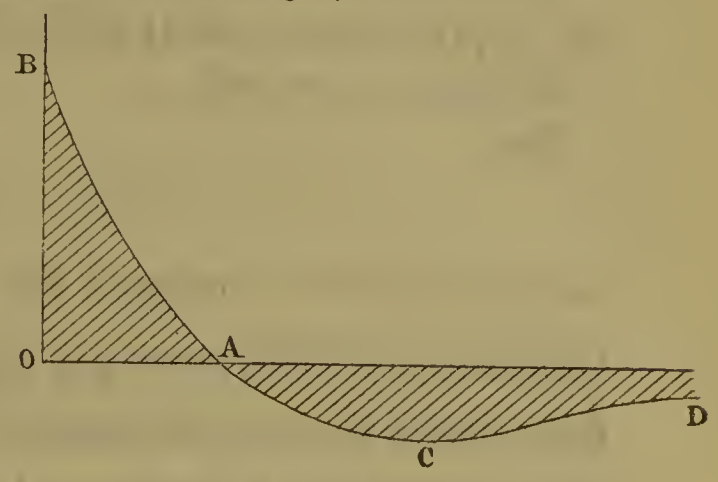


Fig. 40.



peut être soit positif, soit négatif. Il sera négatif lorsqu'on aura

$$2 \sin^3 i \frac{x}{x + b'} > 0,$$

et x croissant, la valeur négative du cosinus croîtra en valeur absolue; la dérivée, qui était positive, pourra devenir nulle, puis négative. On voit donc que $C(x)$ croît d'abord avec x, puis passe par un maximum pour décroître ensuite. Il peut d'ailleurs y avoir plusieurs de ces maxima ou minima qui ont de l'importance au point de vue expérimental.

Appliquons ces résultats à la réflexion.

Cas d'une lame métallique épaisse. — Nous avons à composer avec les mouvements vibratoires qui proviennent de cette lame celui produit par la réflexion dans la couche sensible externe, et dont l'amplitude est v' et le retard zéro ou $\frac{\lambda}{2}$. Les intégrales doivent être prises entre 0 et ∞. On a donc pour le retard

$$\operatorname{tang} 2\pi \frac{\Delta}{\lambda} = \frac{ku'^2 S}{v' + ku'^2 C} = \frac{S}{\frac{v'}{ku'^2} + C};$$

pour l'intensité

$$A^2 = k^2 u'^4 S^2 + (v' + k u'^2 C)^2.$$

Ces formules vont nous donner toutes les circonstances qui se présentent dans la réflexion.

Prenons le retard.

Pour

$$i = 0, \qquad S = 0,$$

le retard est nul ; lorsque i croît, S augmente, tandis que C décroît (p. 102), ainsi que $\frac{v'}{u'^2}$, comme le montrent les formules de Fresnel, de telle sorte que le numérateur croît et le dénominateur diminue : donc le retard augmente avec l'incidence.

Lorsque l'incidence continue à croître, v' devient nul pour une certaine valeur i' de i. On a alors

$$\operatorname{tang} 2\pi \frac{\Delta}{\lambda} = \frac{S}{C},$$

et comme S et C sont positifs, on a

$$\operatorname{tang} 2\pi \frac{\Delta}{\lambda} > 0 \qquad \text{d'où} \qquad \Delta < \frac{\lambda}{4}.$$

Le retard continue à croître pendant que, v' prenant des valeurs négatives, le dénominateur continue à décroître : il arrive un moment où ce dénominateur est nul. On a

$$v' + k u'^2 C = 0, \qquad C = -\frac{v'}{k u'^2},$$

$$\operatorname{tang} 2\pi \frac{\Delta}{\lambda} = \infty, \qquad \Delta = \frac{\lambda}{4}.$$

C'est l'incidence principale i_1, toujours supérieure, à i' et d'autant plus voisine de i' que C sera petit.

L'incidence croissant, S continue à augmenter et C à di-

minuer; le retard augmente, car, le dénominateur étant négatif, on a

$$\operatorname{tang} 2\pi \frac{\Delta}{\lambda} < 0, \qquad \Delta > \frac{\lambda}{4}.$$

Pour l'incidence rasante, on a

$$v' = -1, \qquad u' = 0;$$

la formule donne

$$\operatorname{tang} 2\pi \frac{\Delta}{\lambda} = 0,$$

ce qui donne pour Δ zéro ou $\frac{\lambda}{2}$; il faut évidemment prendre $\frac{\lambda}{2}$, puisque la tangente s'annule par des valeurs négatives.

Le retard est figuré par la courbe de la *fig.* 8 (p. 15); toutes ces particularités sont vérifiées par l'expérience.

Passons à l'étude de l'intensité.

On a

$$A^2 = k^2 u'^4 S^2 + (v' + k u'^2 C)^2 = u'^4 \left[k^2 S^2 + \left(\frac{v'}{u'^2} + k C \right)^2 \right],$$

pour l'incidence normale $i = 0$, $S = 0$, $A^2 = (v' + k u'^2 C)^2$ qui a une valeur différente de zéro. Si i croît, C décroît ainsi que $\frac{v'}{u'^2}$; de même S croît, mais en remarquant que c'est le second carré qui a le plus d'importance, puisque le premier est voisin de zéro et que le second carré décroît, il en sera de même de A^2; pour nous en assurer, négligeons la variation du facteur u'^2 supposée assez faible dans un petit intervalle et prenons la dérivée

$$k^2 S \frac{dS}{di} + \left(k C + \frac{v'}{u'^2} \right) \left[k \frac{dC}{di} + \frac{d\left(\frac{v'}{u'^2}\right)}{di} \right];$$

cette dérivée est négative pour $i = 0$.

L'intensité de la lumière réfléchie commence donc par décroître. Or elle ne peut être nulle, puisque c'est la

somme de deux carrés qui ne peuvent s'annuler séparément, car on ne peut avoir $S = 0$ que pour $i = 0$.

Donc l'intensité passe par un minimum *non nul,* lorsque l'angle croît et passe par une certaine valeur i_2.

Or, si, dans la dérivée, on remplace i par i_1 de sorte que $kC + \frac{v'}{u'^2} = 0$, elle se réduit à $k^2 S \frac{dS}{di}$ qui est positif; la dérivée s'est annulée, c'est-à-dire que le minimum a eu lieu pour une valeur inférieure à i_1; on a donc toujours

$$i_2 < i_1,$$

i_2 correspondant au minimum du faisceau réfléchi, i_1 correspondant au retard $\frac{\lambda}{4}$.

Ces deux valeurs peuvent être assez voisines, car A^2 étant la somme de deux carrés, son minimum aura lieu à peu près lorsque le second carré sera nul,

$$v' + ku'^2 C = 0,$$

à condition que le premier soit moins important ou qu'il varie peu.

Au delà de i_1 la dérivée sera toujours positive, car

$$kC + \frac{v'}{u'^2}$$

est devenu négatif et la dérivée de cette quantité continue à l'être : l'intensité croît. Sous l'incidence rasante, on a

$$u' = 0 \qquad \text{et} \qquad v' = 1;$$

d'où

$$A^2 = v'^2 = 1 :$$

la totalité de la lumière est réfléchie.

On a donc la représentation de la *fig.* 6 (p. 11).

Les formules précédentes s'appliquent à la réflexion sur une plaque d'or, puisqu'on a employé dans le calcul des

retards la formule que l'expérience avait donnée pour ce métal

$$\frac{\delta}{\frac{\lambda}{2}} = A \sin^3 i \frac{y}{y+b'} \theta(x, y), \qquad \text{où} \qquad A = \frac{1}{2}.$$

Mais ces formules représenteront également la marche générale du phénomène pour les autres métaux, si l'on admet que le retard peut être représenté par des expressions analogues, dans lesquelles les constantes A et b' auraient des valeurs différentes.

En particulier, pour les métaux qui produisent un retard inférieur à celui présenté par l'or (et l'or semble agir d'une façon particulièrement énergique), les intégrales S et C seront remplacées par d'autres intégrales S_1 et C_1 qui jouiront des mêmes propriétés au point de vue de leurs signes et de la façon dont elles varieront avec i et avec x.

Les résultats précédents seront donc vrais dans leur ensemble pour ces corps.

Cas d'une lame absolument transparente. — Si la lame est absolument transparente, on a

$$\alpha = 1$$

et, par conséquent,

$$k = 0;$$

puisque cette réflexion interne s'annule avec l'absorption, il n'y a pas à faire intervenir la couche superficielle de la lame qui, n'absorbant rien, ne joue aucun rôle; tout se réduit donc à la réflexion sur la couche sensible externe, qui a lieu conformément aux lois de Fresnel. En faisant $k = 0$ dans les formules, on a pour l'intensité

$$A^2 = v'^2,$$

et pour le retard

$$\operatorname{tang} 2\pi \frac{\Delta}{\lambda} = 0,$$

avec une discontinuité au moment où $v' = 0$, ce qui permet de dire que le retard est égal à zéro ou à $\frac{\lambda}{2}$.

Cas d'une lame faiblement absorbante. — Supposons, par exemple, qu'il s'agisse d'une lame de verre; alors $\alpha - 1$ est très faible, presque nul, ainsi que k.

On a pour le retard

$$\operatorname{tang} 2\pi \frac{\Delta}{\lambda} = \frac{ku'^2 S_1}{v' + ku'^2 C_1};$$

le numérateur est donc très petit, presque nul pour les faibles incidences, et il croît bien plus lentement que dans le premier cas; il en sera de même du retard, *à moins que le dénominateur ne devienne lui-même très petit*; alors l'accroissement sera très rapide aux environs du moment où l'on aura

$$v' + ku'^2 C_1 = 0,$$

c'est-à-dire au voisinage de l'incidence principale i_1 et des angles i_2 et i' qui sont voisins; puis, v' reprenant des valeurs différentes de zéro, $\operatorname{tang} 2\pi \frac{\Delta}{\lambda}$, qui sera devenue négative, tendra rapidement vers zéro avec u' :

$$\operatorname{tang} 2\pi \frac{\Delta}{\lambda} = \frac{S_1}{\frac{v'}{ku'^2} + C_1}.$$

On voit en effet que son dénominateur devient infini et augmente d'autant plus vite que k est petit.

Le retard variera donc comme l'indique la courbe de la *fig.* 9 (p. 15); c'est ce que Jamin a constaté pour le verre, le diamant, etc.

Supposons qu'on passe à une substance un peu plus absorbante, présentant la même loi de retard pour la transmission et telle que v' et u', qui caractérisent la réflexion externe, ne changent pas notablement; k devenant plus grand, il faudra, pour satisfaire à l'égalité

$$'+ ku'^2 C_1 = 0,$$

que C_1 ait diminué, c'est-à-dire que i_1 ait augmenté. *L'incidence principale croît donc quand on s'adresse à de telles substances plus absorbantes.*

On a pour l'intensité

$$A^2 = k^2 u'^4 S_1^2 + (v' + k u'^2 C_1)^2;$$

elle ne s'annule jamais; pour $v' = 0$, elle se réduit à

$$k^2 u'^4 [S_1^2 + C_1^2],$$

c'est-à-dire à une quantité très petite; elle est au voisinage de son minimum, qui est d'autant plus faible que k est petit, c'est-à-dire que la lame absorbe faiblement.

Cas d'une couche métallique mince. — Si l'on a une couche métallique mince d'épaisseur x, on a d'abord à considérer le premier mode de réflexion sur la couche antérieure; l'amplitude est v' et le retard zéro (v' étant positif ou négatif); puis, pour le second mode de réflexion, la couche ébranlée a ici une épaisseur finie, et les intégrales correspondantes doivent être prises entre o et x; nous aurons donc les intégrales appelées $C(x)$ et $S(x)$ dans le cas où c'est l'or que l'on considère.

Il faut enfin tenir compte du faisceau qui se réfléchit sur la seconde surface, dans la couche sensible, et qui traverse la couche métallique pour venir émerger en avant.

La vibration qui tombe sur cette couche sensible a pour amplitude

$$\frac{u'}{\alpha^x};$$

par la réflexion, elle devient

$$-\frac{v' u'}{\alpha^x};$$

car, d'après la théorie de Fresnel, le coefficient v' de ré-

flexion est le même que plus haut en valeur absolue; il est

$$\frac{\operatorname{tang}(r-i)}{\operatorname{tang}(r+i)} = -v';$$

à la sortie, l'amplitude deviendra $-\frac{v'u'^2}{\alpha^{2x}}$.

Quant au retard, il provient seulement de celui qui est dû à la transmission, puisque celui qui est dû à la réflexion sur cette couche sensible est égal à zéro (v' ayant le signe positif ou négatif).

Or le retard produit par le premier passage à travers la lame est

$$\frac{\lambda}{2}\,\frac{1}{2}\sin^3 i\,\frac{x}{x+b'};$$

il devient double au second passage, c'est-à-dire égal à

$$\frac{\lambda}{2}\sin^3 i\,\frac{x}{x+b'}.$$

On a donc pour le retard

$$\operatorname{tang} 2\pi\frac{\Delta}{\lambda} = \frac{ku'^2\,\mathrm{S}(x) - \frac{v'u'^2}{\alpha^{2x}}\sin\left[\frac{\pi}{2}\,2\sin^3 i\,\frac{x}{x+b'}\right]}{v' + ku'^2\,\mathrm{C}(x) - \frac{v'u'^2}{\alpha^{2x}}\cos\left[\frac{\pi}{2}\,2\sin^3 i\,\frac{x}{x+b'}\right]}.$$

Si enfin cette couche métallique était appliquée sur une lame absolument transparente, il faudrait tenir compte du faisceau réfléchi sur cette lame, ce qui donnerait un quatrième terme et, en appelant v'_1 le coefficient de réflexion sur cette lame, on aurait

$$\operatorname{tang} 2\pi\frac{\Delta}{\lambda}$$
$$= \frac{ku'^2\,\mathrm{S}(x) - \frac{v'u'^2}{\alpha^{2x}}\sin\left[\frac{\pi}{2}\,2\sin^3 i\,\frac{x}{x-b'}\right] + \frac{v'_1u'^2}{\alpha^{2x}}\sin\left[\frac{\pi}{2}\,2\sin^3 i\,\frac{x}{x+b'}\right]}{v' + ku'^2\,\mathrm{C}(x) - \frac{v'u'^2}{\alpha^{2x}}\cos\left[\frac{\pi}{2}\,2\sin^3 i\,\frac{x}{x+b'}\right] + \frac{v'_1u'^2}{\alpha^{2x}}\cos\left[\frac{\pi}{2}\,2\sin^3 i\,\frac{x}{x+b'}\right]}.$$

On peut remarquer que pour les lames d'or le faisceau transmis est incomparablement plus faible que le faisceau réfléchi total dès que l'épaisseur atteint une dizaine de $\mu\mu$; le troisième et le quatrième faisceau dont nous avons tenu compte sont donc faibles surtout au voisinage de l'incidence normale, où le pouvoir réflecteur du verre est très faible.

Si nous supprimons ces termes, nous aurons les formules simples

$$\operatorname{tang} 2\pi \frac{\Delta}{\lambda} = \frac{ku'^2 S(x)}{v' + ku'^2 C(x)}$$

et

$$A^2 = k^2 u'^4 S^2(x) + [v' + ku'^2 C(x)]^2,$$

qui ne seront applicables que lorsque ces faisceaux seront négligeables, c'est-à-dire lorsque l'épaisseur ne sera pas excessivement faible; c'est à l'expérience de se prononcer sur ce point.

On peut étudier comment le retard et l'intensité *varient avec l'incidence i*; cette étude est analogue au cas où l'on a une lame épaisse, les intégrales C et S sont remplacées par $C(x)$ et $S(x)$; les résultats sont analogues à ceux déjà énoncés.

Voyons plutôt comment le retard varie *avec l'épaisseur de la lame,* puisque c'est dans ce sens que nos expériences étaient groupées.

En considérant la formule, on voit que, lorsque x croît à partir d'une certaine valeur, le dénominateur peut croître ou décroître, à cause des propriétés particulières de l'intégrale $C(x)$ (p. 105), de telle sorte qu'on ne peut prévoir en général le sens de la variation du retard; il peut soit augmenter, soit diminuer, suivant la valeur de l'épaisseur initiale et de l'angle d'incidence i. C'est ce que l'expérience nous a montré (p. 79 et 80).

Considérons en particulier l'incidence principale pour

laquelle le retard est $\frac{\lambda}{4}$, c'est-à-dire pour laquelle le dénominateur de

$$\operatorname{tang} 2\pi \frac{\Delta}{\lambda}$$

est nul.

Elle est donnée par l'équation simplifiée

$$v' + ku'^2 C(x) = 0,$$

où $C(x)$ est une fonction de i.

Supposons qu'on donne à x des valeurs croissantes. Deux cas peuvent se présenter :

1° Supposons que $C(x)$ croisse avec x, alors le dénominateur, qui était nul, est devenu positif; on a

$$\operatorname{tang} 2\pi \frac{\Delta}{\lambda} > 0,$$

d'où

$$\Delta < \frac{\lambda}{4};$$

le retard étant inférieur à $\frac{\lambda}{4}$, *l'incidence principale a augmenté.*

2° Si, au contraire, $C(x)$ décroît quand x augmente, le dénominateur devenant négatif, il en sera de même de

$$\operatorname{tang} 2\pi \frac{\Delta}{\lambda}.$$

Le retard est supérieur à $\frac{\lambda}{4}$, *l'incidence principale a diminué.*

Or l'étude de $C(x)$ nous a montré que, x croissant, $C(x)$ commençait par croître, passait par un maximum pour décroître ensuite. On passe donc successivement du premier cas au second. *Il existe donc une épaisseur au-dessous de laquelle l'incidence principale croît avec l'épaisseur de la couche, et au-dessus de laquelle l'incidence principale décroît quand l'épaisseur augmente. L'incidence principale passe donc par un maximum.*

Cette particularité s'est précisément rencontrée dans mes expériences (p. 82).

Bien qu'on ne puisse songer à une vérification numérique, à cause de l'approximation qu'on a faite et de l'ignorance où l'on est des valeurs de α, k, v' et u', il est néanmoins curieux de rechercher de quel ordre de grandeur est la valeur de l'épaisseur qui correspond à ce maximum.

La vérification que nous allons indiquer a cela de particulier qu'elle n'exige pas la connaissance de ces coefficients, dont elle est à peu près indépendante.

Nous cherchons pour quelle valeur de x le dénominateur, nul à ce moment, cesse de croître pour décroître, c'est-à-dire passe par un maximum; or v', k et u' étant indépendants de x, nous aurons à chercher d'abord le maximum de $C(x)$

$$C(x) = \int_0^x \frac{1}{\alpha^2 y} \cos\left[\frac{\pi}{2} 2 \sin^3 i \frac{y}{y+b'} \theta(xy)\right].$$

Toutefois, x entre non seulement dans les limites, mais aussi dans la quantité qui est sous le signe $\int$, puisque

$$\theta(xy) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \frac{b'(y+b')}{(x-y+b')(x+b')};$$

mais x n'entrant qu'au dénominateur, $\theta(xy)$ varie très peu avec x, et l'on peut admettre qu'en donnant une faible variation à x on ne fait pas varier la valeur de chaque terme différentiel, on ne fait qu'accroître leur nombre; cela revient à dire, au point de vue physique, qu'en augmentant légèrement l'épaisseur de la couche le retard varie surtout par l'addition du faisceau qui est réfléchi par cette couche et non pas par la variation de retard qui en résulte pour les faisceaux réfléchis par les couches antécédentes.

Nous aurons ainsi une approximation grâce à laquelle

la dérivée de $C(x)$ devient

$$\frac{1}{\alpha^2 x}\cos\left[\frac{\pi}{2}\,2\sin^3 i\,\frac{x}{x+b'}\,\theta(xx)\right],$$

c'est-à-dire

$$\frac{1}{\alpha^2 x}\cos\left[\frac{\pi}{2}\,2\sin^3 i\,\frac{x}{x+b'}\right].$$

Ceci posé, le dénominateur dont on doit chercher le maximum est (p. 112)

$$v' + ku'^2 C(x) - \frac{v' u'^2}{\alpha^2 x}\cos\left[\frac{\pi}{2}\,2\sin^3 i\,\frac{x}{x+b'}\right];$$

posons

$$F(x) = \frac{\cos\left[\frac{\pi}{2}\,2\sin^3 i\,\frac{x}{x+b'}\right]}{\alpha^2 x},$$

et remarquons que, lorsque x augmente, $F(x)$ diminue toujours; on a donc

$$F'(x) < 0.$$

Prenons la dérivée par rapport à x, la condition du maximum sera donnée par

$$k\frac{dC(x)}{dx} - v'\frac{dF(x)}{dx} = 0,$$

$$\frac{dC(x)}{dx} = \frac{v'\frac{dF(x)}{dx}}{k}.$$

Or v' est négatif, si l'incidence principale est toujours supérieure à la valeur i' qui annulait v' (p. 106); comme $\frac{dF(x)}{dx}$ est aussi négatif, le second membre sera donc positif et l'on peut poser

$$\frac{dC(x)}{dx} = \frac{1}{\alpha^2 x}\,q^2,$$

c'est-à-dire

$$\cos\left[\frac{\pi}{2}\,2\sin^3 i\frac{x}{x+b'}\right] = q^2,$$

où q est une fonction de x.

Posons

$$\varepsilon\frac{\pi}{2} = \text{arc}\cos q^2,$$

ε étant une fonction de x dont la valeur est toujours comprise entre 0 et 1; l'équation devient

$$\cos\left[\frac{\pi}{2}\,2\sin^3 i\frac{x}{x+b'}\right] = q^2 = \cos\left[\varepsilon\frac{\pi}{2}\right],$$

$$\frac{\pi}{2}\,2\sin^3 i\,\frac{x}{x+b'} = \varepsilon\frac{\pi}{2},$$

$$\frac{x}{x+b'} = \frac{\varepsilon}{2\sin^3 i},$$

$$x = b'\,\frac{\varepsilon}{2\sin^3 i - \varepsilon};$$

telle est l'équation à laquelle doivent satisfaire les valeurs de x et de i qui correspondent au maximum.

On ne peut calculer la valeur de x, puisque ε est une fonction inconnue de x; mais nous pouvons en trouver une limite supérieure en remarquant que le deuxième membre croît avec ε; en donnant à ε sa valeur limite 1, nous aurons donc la limite supérieure de x.

On a

$$\lim x = b'\,\frac{1}{2\sin^3 i - 1};$$

si nous remplaçons i par la valeur 71° trouvée pour ce maximum (p. 80), on a

$$\sin^3 71^\circ = 0{,}845,$$

$$\lim x = \frac{b'}{0{,}69} = 85\mu\mu.$$

L'épaisseur qui donne le maximum est donc comprise entre $0^{\mu\mu}$ et $85^{\mu\mu}$; nous avons trouvé $29^{\mu\mu}$ environ.

CONCLUSION.

1° J'ai mesuré le retard produit par la transmission à travers des lames métalliques minces et par la réflexion sur ces mêmes lames dont je déterminais l'épaisseur.

2° Pour l'or, le retard produit par la transmission peut être représenté par la formule

$$\delta = \frac{\lambda}{2}\,\frac{1}{2}\sin^3 i\,\frac{x}{x+60},$$

i étant l'incidence et x l'épaisseur de la lame.

3° J'ai indiqué une théorie simple, basée sur la considération des couches superficielles, qui permet d'expliquer la production de ce retard et de retrouver la formule précédente.

4° J'ai appliqué la même théorie à l'étude de la réflexion métallique. L'analyse du phénomène m'a conduit à des hypothèses simples sur le mécanisme de la réflexion; elles expliquent le retard observé dans la réflexion, en le considérant comme dû à une transmission, ce qui permet de le calculer à l'aide de la première théorie.

5° En développant ces considérations, j'ai trouvé les formules qui donnent le retard et l'intensité du faisceau réfléchi par une lame métallique épaisse, puis par une lame mince; j'ai indiqué à l'aide de ces formules comment le retard et l'intensité devaient varier en fonction de l'incidence et de l'épaisseur. Ces prévisions sont entièrement d'accord avec ce qu'on savait déjà pour la réflexion par les lames épaisses et avec les résultats que j'ai obtenus pour les lames minces dans la première partie de ce travail : c'est ainsi que j'ai pu expliquer l'existence d'un

maximum pour l'incidence principale, lorsque l'épaisseur va en croissant.

La théorie prévoit l'existence de ce maximum et indique pour la valeur de l'épaisseur correspondante des limites distantes de 85$^{\mu\mu}$ qui comprennent la valeur donnée par l'expérience.

SUR LA CHALEUR ANIMALE. CHALEUR DÉGAGÉE PAR L'ACTION DE L'OXYGÈNE SUR LE SANG;

PAR M. BERTHELOT.

Lorsque Lavoisier eut reconnu que la chaleur animale est due principalement à un phénomène de combustion, il se posa aussitôt la question de savoir si cette combustion a lieu dans le poumon lui-même, au lieu précis où l'oxygène est absorbé et l'acide carbonique dégagé; ou bien si elle se produit seulement dans l'ensemble de l'économie, l'absorption de l'oxygène ayant lieu en vertu d'une première réaction aux dépens du sang. L'opinion de Lavoisier varia à cet égard plusieurs fois. Après avoir posé, en 1777, l'alternative précédente, il crut ensuite, dans son travail avec Laplace sur la chaleur animale, publié en 1783, pouvoir affirmer que la combustion avait lieu dans le poumon même; mais quelques années après, dans les recherches sur la respiration exécutées avec Séguin, il retomba dans ses doutes primitifs. Depuis, la question a été tranchée par la découverte de l'action propre des globules du sang sur l'oxygène, et de l'aptitude de l'hémoglobine à former avec ce gaz dans le poumon un composé défini peu stable, qui transporte ensuite l'oxygène au sein des tissus, et le cède aisément aux diverses substances oxydables de

l'économie. Les découvertes de Cl. Bernard sur le composé analogue, formé par l'union de l'oxyde de carbone et de l'hémoglobine, ont assigné au rôle chimique des globules un caractère encore plus précis.

Mais la question fondamentale de la localisation et du partage de la production de la chaleur, entre le poumon et les autres tissus, est restée indécise, faute de données expérimentales. Ce sont ces données que j'ai essayé de déterminer par des expériences. J'ai mesuré, en effet, la chaleur dégagée lorsque l'oxygène se fixe dans le sang et avant qu'il ait eu le temps de produire de l'acide carbonique.

L'expérience est fort délicate, à cause de la petitesse du poids d'oxygène fixé et des quantités de chaleur produites, de l'élimination de l'acide carbonique, enfin de la difficulté de mesurer exactement les uns et les autres, dans des conditions simultanées. Voici comment j'opère :

1° *Nature du sang.* — Le sang employé était du sang de mouton défibriné, recueilli à l'abattoir dans un grand flacon de 4 litres, bouché à l'émeri, qui en a été complètement rempli et clos aussitôt. On l'a laissé reposer vingt-quatre heures, à la température de la chambre (8° à 9°), afin de lui permettre de se mettre en équilibre : condition indispensable pour la précision des mesures. Ce sang était rutilant au moment où il a été recueilli ; il a pris dans les vingt-quatre heures la teinte brune du sang veineux, en se dépouillant d'oxygène libre, sans éprouver d'autre altération sensible.

2° *Densité et chaleur spécifique du sang.* — La densité de l'échantillon de sang employé dans mes expériences était de 1,057 à 9°. J'en ai déterminé la chaleur spécifique ; ce qui n'a pas eu lieu sans peine, à cause du peu de mobilité du liquide et de la difficulté d'y rendre la température uniforme : j'ai trouvé 0,872.

Voici le détail de cette détermination, faite par la méthode que j'ai coutume d'employer et qui donne pour les liquides

des résultats fort exacts, entre des limites quelconques de température et de concentration (*Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 276). Je crois utile de rappeler la marche de cette détermination.

J'ai opéré d'abord sur l'eau, comme contrôle.

I. On a pris un flacon de platine, muni de son bouchon, et de son thermomètre; on l'a rempli d'eau (50^{gr}) et on l'a pesé exactement.

Cela fait, on a porté la température du flacon vers 50°, en agitant continuellement; on l'a transporté au-dessus d'un calorimètre renfermant 400^{cc} d'eau. On a noté aussitôt et très exactement la température du thermomètre intérieur au flacon, soit 44°,60 (température corrigée); et on l'a immergé à l'instant même dans l'eau du calorimètre, dont la température initiale était de 8°,71. La marche du thermomètre calorimétrique avait été suivie auparavant, de minute en minute, pendant cinq minutes.

On a suivi alors la marche des deux thermomètres, en agitant continuellement le flacon de platine. Au bout de six minutes, le thermomètre du flacon marquait 12°,85 et le thermomètre du calorimètre 12°,70. On enlève, à l'instant précis de la lecture du thermomètre intérieur au flacon, le flacon de platine et l'on continue à suivre la marche du thermomètre calorimétrique, pendant cinq minutes.

On déduit des données observées la chaleur spécifique moyenne de l'eau entre 46°,60 et 12°,70 : soit 1,0031, estimée en prenant comme unité la chaleur spécifique de l'eau vers 10°. Ce chiffre permet de juger le degré de précision de la méthode.

II. On a opéré de même avec le sang. Le flacon de platine contenait $52^{gr},85$ de ce liquide; il n'en était pas entièrement rempli. On a dû agiter vivement et continuellement, tant pendant l'échauffement préalable que dans l'intérieur du calorimètre, afin d'assurer une égale répartition de la température. On a fait deux expériences, l'une entre 46°,2 et

13°,0, l'autre entre 44°,7 et 13°,5. Les résultats concordent à un centième près; précision que le peu de mobilité du fluide n'a pas permis de dépasser. On en a déduit, pour la chaleur spécifique du sang employé, pendant cet intervalle, la valeur : 0,872.

La chaleur spécifique du sang varie suivant sa composition. D'après un certain nombre d'essais, j'ai trouvé que pour un sang qui renferme p millièmes d'eau et p' millièmes de matières fixes ($p + p' = 1000$), on peut admettre comme première approximation de sa chaleur spécifique la valeur : $p + 0,4\,p'$.

3° *Remplissage de la fiole calorimétrique.* — Je prends une fiole calorimétrique (¹) (*fig.* 1).

Je la remplis d'abord d'azote pur, par déplacement. L'azote pur est préparé à l'avance, dans un grand gazomètre.

Cela fait, on pèse la fiole.

Puis on y fait passer 700^{gr} environ de sang, exempt d'oxygène, tiré du grand flacon de 4 litres indiqué plus haut. A cet effet, on remplace rapidement le bouchon de ce flacon par un autre bouchon garni de deux tubulures, munies chacune d'un tube. L'un de ces tubes plonge vers le centre du flacon; l'autre affleure seulement la partie inférieure du bouchon. On refoule le sang dans la fiole, à l'aide d'une pression d'azote, tiré du gazomètre et agissant par le moyen du tube le plus court.

Le sang remonte dans le tube profond ; l'orifice extérieur de ce dernier est ajusté, à l'aide d'un tube de caoutchouc, avec un tube de verre libre, que l'on fait arriver vers le centre de la fiole calorimétrique.

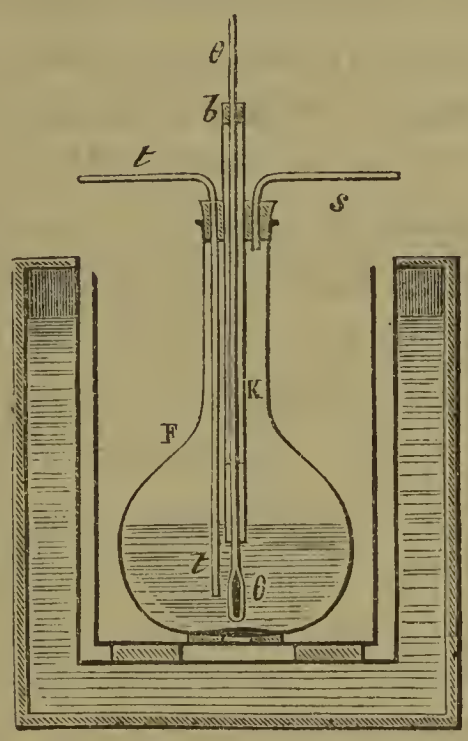
Celle-ci peut être ainsi remplie, sans que le sang vienne en contact avec l'air, la fiole étant garnie à l'avance avec de l'azote. Quand elle est pleine de sang, aux cinq sixièmes au moins, on arrête le refoulement du sang et l'on enlève le

(¹) *Essai de Mécanique chimique,* t. I, p. 230.

tube qui l'amène, en évitant avec soin qu'aucune goutte de sang tombe sur la fiole ou même sur les parois intérieures de son col.

On fait ensuite circuler de nouveau de l'azote pur dans le col de la fiole, de façon à n'y pas laisser pénétrer d'air;

Fig. 1 (1).



puis on ajuste le bouchon de celle-ci, muni de son thermomètre calorimétrique et de ses deux tubulures, ces dernières étant obturées extérieurement par de très petits cônes de liège.

4° *Première pesée.* — On pèse le tout sur une balance sensible au milligramme.

Les poids apparents de sang employés ont été, dans deux expériences, les suivants : $655^{gr},340$ et $692^{gr},100$.

Ces poids doivent être corrigés d'un gramme environ, en raison de la perte de poids du liquide dans l'air : mais

(1) θ, thermomètre calorimétrique. — *b*, petit bouchon. — *t*, tube par lequel arrive le gaz. — *s*, tube de sortie. — F, fiole. — K, large tube par lequel pénètre le thermomètre.

Le sang doit remplir les trois quarts ou les quatre cinquièmes de la fiole.

cette correction, facile à faire d'ailleurs, peut être négligée, eu égard à l'ordre de grandeur des limites d'erreur des expériences. Elle n'affecte point d'ailleurs l'évaluation du poids des gaz absorbés ou perdus, laquelle est la donnée fondamentale.

5° *Saturation du sang avec de l'azote.* — La fiole remplie et pesée, on fait passer, à travers le sang qu'elle renferme, un courant d'azote pur, *saturé d'humidité*, pendant quinze minutes, à raison d'un demi-litre à un litre environ d'azote. On agite continuellement la fiole et on lit pendant ce temps, de minute en minute, le thermomètre calorimétrique immergé dans le sang.

Quant à l'azote, au sortir de la fiole, il traverse un premier tube à ponce sulfurique, où il abandonne la vapeur d'eau dont il est saturé, et un second tube à chaux sodée, où il abandonne l'acide carbonique emprunté au sang. Ces deux tubes eux-mêmes ont été, au préalable et avant leur première pesée, remplis d'azote sec. Leur accroissement de poids donne le poids de l'eau et de l'acide carbonique entraînés. La pesée de ces diverses quantités, jointe aux mesures thermométriques, fournit les données nécessaires aux corrections de l'expérience qui va être faite avec l'oxygène.

L'azote doit être saturé d'humidité à l'avance, afin qu'il ne puisse pas enlever de vapeur d'eau au sang.

6° *Secondes pesées.* — Après un quart d'heure, on arrête le courant d'azote. On bouche les tubulures et l'on pèse de nouveau au milligramme la fiole calorimétrique (avec son thermomètre). Le poids de celle-ci a diminué d'une certaine quantité, laquelle doit représenter l'acide carbonique entraîné par l'azote : la vapeur d'eau emmenée par ce gaz étant précisément égale à celle qu'il a apportée, puisqu'il en était saturé à l'avance et que la température est exactement la même (à quelques centièmes de degré près).

7° *Contrôles.* — On tire de là un *premier contrôle,* le poids perdu par la fiole devant être précisément le même

que le gain du tube à chaux sodée : ce que j'ai observé, en effet, dans toutes les expériences.

En effet, j'ai trouvé dans les essais qui vont suivre :

		gr
I.	Perte de poids de la fiole.....	0,020
	Poids de l'acide carb. entraîné	0,021
II.	Perte de poids de la fiole.....	0,023
	Poids de CO^2 entraîné.....	0,0225
III.	Perte de poids de la fiole	0,011
	Poids de CO^2 entraîné.....	0,010

Ceci montre que le sang n'a point fixé ni perdu d'azote, pendant le cours des mesures.

Second contrôle. — Le rapport entre le poids perdu par la fiole et le poids de la vapeur d'eau entraînée simultanément dans un gaz inerte, tel que l'azote (et recueillie dans le tube à ponce sulfurique), permet de contrôler si, dans l'essai qui va suivre, l'oxygène donne lieu à un excès d'acide carbonique, produit par une réaction propre du sang, pendant la durée et à la température même des expériences.

Par exemple, j'ai trouvé, vers 9°,5 :

I. *Première expérience.* — Dans un courant d'azote initial :

Acide carbonique entraîné (tube à chaux sodée)..	$0^{gr},021$
Vapeur d'eau entraînée simultanément (tube à ponce sulfurique).....	$0^{gr},0084$

Dans un courant d'oxygène dirigé aussitôt après, j'ai trouvé :

Acide carbonique entraîné.....	$0^{gr},0385$
Vapeur d'eau entraînée simultanément.....	$0^{gr},0162$

On déduit de l'essai fait avec l'azote que, d'après le poids d'acide carbonique obtenu en présence de l'oxygène, le poids de la vapeur d'eau correspondante aurait dû être $0^{gr},0154$: ce qui concorde.

La vapeur d'eau entraînée étant proportionnelle au volume du gaz qui l'a traversée lentement, dans des conditions similaires, tant avec l'oxygène qu'avec l'azote, et le poids de l'acide carbonique ayant été trouvé par expérience proportionnel à celui de la vapeur d'eau dans les deux cas; il en résulte que l'oxygène dégagé au dehors [1] a déplacé l'acide carbonique du sang, dans les conditions et *à la température* (9° à 10°) de l'expérience, précisément comme l'avait fait l'azote, gaz inerte, c'est-à-dire proportionnellement à son propre volume.

II. Dans une *seconde expérience,* on a obtenu de même, dans un courant d'azote initial :

Acide carbonique entraîné.....	$0^{gr},0225$
Vapeur d'eau entraînée simultanément.	$0^{gr},0080$

Dans un courant d'oxygène, dirigé immédiatement après :

Acide carbonique entraîné.....	$0^{gr},0456$
Vapeur d'eau entraînée simultanément.	$0^{gr},0162$

nombres proportionnels aux premiers.

III. Dans une *troisième expérience,* on a obtenu, à 10°,4, dans un courant d'azote initial :

Acide carbonique entraîné.....	$0^{gr},0101$
Vapeur d'eau entraînée simultanément.	$0^{gr},0057$

Dans un courant d'oxyde de carbone, dirigé immédiatement après :

Acide carbonique entraîné.....	$0^{gr},032$
Vapeur d'eau entraînée simultanément.	$0^{gr},0159$

Les rapports de la vapeur d'eau à l'acide carbonique en-

---

[1] La portion d'oxygène qui a été absorbée par le sang ne concourt pas à l'entraînement de la vapeur d'eau.

traîné sont, comme précédemment, les mêmes très sensiblement avec les deux gaz, azote et oxyde de carbone.

Ainsi l'oxygène n'exerce pas, *dans la courte durée et à la température de ces expériences,* d'action chimique sensible ultérieure à son absorption : je dis d'action capable de produire de l'acide carbonique en dose appréciable dans ces conditions. Ce point étant essentiel, j'ai cru utile de m'étendre sur sa démonstration.

Revenons maintenant à l'expérience principale.

8° *Action de l'oxygène sur le sang.* — On replace la fiole dans le calorimètre et l'on suit pendant quelques minutes la marche du thermomètre, lequel n'a pour ainsi dire pas varié pendant la pesée. On fait alors arriver dans la fiole, à travers le sang, bulle à bulle, un courant d'oxygène *sec,* pendant quinze minutes, à raison d'un litre environ, et l'on dirige ensuite le gaz à travers les tubes à ponce sulfurique et à chaux sodée, qui absorbent la vapeur d'eau et l'acide carbonique déplacés. Le thermomètre est lu de minute en minute, et l'on en prolonge la lecture pendant quelques minutes, après que le courant gazeux a cessé. On emploie de l'oxygène sec, afin de ne pas avoir à tenir compte de la vapeur d'eau qu'il pourrait apporter.

Pendant cette opération, accompagnée d'une agitation continuelle (*voir* p. 187), le sang devient rutilant et reprend toutes les apparences du sang artériel.

9° *Pesées finales.* — Quand elle est accomplie, on détache les tubes à ponce sulfurique et à chaux sodée, on y remplace l'oxygène par de l'azote sec, et on les pèse : ce qui fournit les poids de l'eau et de l'acide carbonique entraînés.

D'autre part, on soulève légèrement le bouchon de la fiole calorimétrique et l'on fait passer rapidement dans son col, au-dessus du liquide et sans toucher ce dernier, de l'azote humide; de façon à remplacer au moyen de ce gaz, par déplacement, les 50^{cc} à 100^{cc} d'oxygène contenus

dans le col. L'opération n'exige que peu d'instants. On rebouche aussitôt la fiole calorimétrique et on la pèse au milligramme. L'accroissement de poids de la fiole, plus celui des tubes à ponce sulfurique et à chaux sodée, donnent le poids de l'oxygène fixé sur le sang.

Rappelons que, dans toutes mes expériences, le rapport entre le poids de la vapeur d'eau et celui de l'acide carbonique a été trouvé tel qu'il répond à un simple déplacement de ce gaz, par l'excès d'oxygène, pareil à celui que produit l'azote et sans qu'il intervienne dans la formation de l'acide carbonique aucune oxydation spéciale sensible, à la température et pour la durée de l'expérience (p. 184).

10° *Chaleur dégagée dans l'action de l'oxygène sur le sang.* — Il ne reste plus qu'à faire le calcul de la chaleur dégagée, à l'aide des données précédentes et suivant nos règles ordinaires. A cette chaleur, il convient de joindre une certaine correction, due à la chaleur de vaporisation de l'eau entraînée et à celle de l'acide carbonique précédemment dissous dans le liquide; quantités évaluables d'après les données déjà connues (p. 183, 184). Cette correction ne s'élevait pas, dans les expériences actuelles, à plus du septième de la valeur totale, ainsi qu'il va être montré p. 193.

Voici le détail des déterminations.

I.

I. Sang : 620^{cc}; c'est-à dire très exactement : $655^{gr},340$.

Le poids total du système, le col de la fiole étant rempli d'azote et garni de ses tubes, bouchons, thermomètres, est taré d'abord avec le concours d'une fiole pareille, mais vide, et en opérant sur une balance capable d'apprécier un kilogramme à un demi-milligramme. Puis on introduit le sang et l'on pèse de nouveau.

II. La valeur en eau du système a été trouvée la suivante :

Sang.....	571,5	réduit en eau
Fiole.....	21,0	Id.
Parties des tubes plongées dans la fiole, et participant à son échauffement (1)...	4,1	Id.
Thermomètre.....	1,6	Id.
	598,2	

III. On se propose de faire passer dans la fiole et à travers le sang un courant régulier d'azote pur, saturé de vapeur d'eau. Les gaz seront dirigés, en sortant de la fiole, à travers un premier tube en U, contenant de la ponce imbibée d'acide sulfurique et destiné à absorber la vapeur d'eau.

Puis vient un second tube en U, contenant de la chaux sodée en petits grains, laquelle est destinée à absorber l'acide carbonique. Ces deux tubes ont été remplis d'azote sec et pesés séparément dans cet état, sur une autre balance sensible au $\frac{1}{10}$ de milligramme.

IV. Le thermomètre étant en équilibre de température avec le liquide, on en a suivi la marche au préalable, avant le passage de l'azote

0 minute	.....	9°,255
1re »	.....	9,260
2e »	.....	9,265
3e »	.....	9,270

V. On fait alors passer l'azote à travers le sang, bulle à bulle, en agitant continuellement la fiole, d'un mouvement rotatoire dirigé suivant un plan presque horizontal. En vue de cette agitation ; le col de la fiole est saisi sur une portion de sa longueur avec deux plaques de liège, creusées en demi-cylindre et serrées au moyen d'une pince à écrou, à long manche horizontal.

Ce dernier manche repose sur l'enveloppe de feutre (2)

(1) Cette portion est évaluée d'après la pesée de la totalité de chaque tube et la mesure de la longueur entière de celui-ci, comparée à la longueur qui pénètre dans la fiole. Le bouchon n'est pas compté.

(2) *Essai de Mécanique chimique,* t. I, p. 140.

de mon enceinte calorimétrique; il est tenu et remué à la main, qui se trouve complètement en dehors de cette enceinte et sur le côté, de façon que le rayonnement de la main ne puisse exercer aucune influence sur la fiole.

VI. Les températures qui suivent ont été prises dans ces conditions, pendant le passage de l'azote. Leur marche répond à des effets complexes, à savoir : l'échauffement de la fiole par les rayonnements ambiants, tel qu'il est défini empiriquement par les mesures ci-dessus; l'entraînement de l'acide carbonique, déplacé par l'azote, et la dissolution de ce dernier gaz; entraînement et dissolution minimes d'ailleurs. Quant à la vaporisation de l'eau, elle ne joue aucun rôle appréciable, l'azote en étant saturé à l'entrée comme à la sortie, la température sensiblement constante, et le volume même de l'acide carbonique déplacé étant, comme on va le voir, trop minime pour qu'il ait pu entraîner une dose pondérable de vapeur d'eau.

VII. Quoi qu'il en soit, voici les résultats observés pendant le passage de l'azote : résultats intéressants parce qu'ils vont servir de base aux corrections consécutives, lesquelles s'appliquent à des conditions toutes pareilles :

5e minute	.....	9°,280
6e »	.....	9,285
7e »	.....	9,290
8e »	.....	9,296
9e »	.....	9,300
10e »	.....	9,306
11e »	.....	9,312
12e »	.....	9,317
14e »	.....	9,330
16e »	.....	9,340
20e »	.....	9,360

VIII. On arrête alors le courant d'azote et l'on pèse sur les balances : la fiole, d'une part, à un demi-milligramme près, et, d'autre part, les deux tubes à ponce sulfurique et

à chaux sodée, séparément, à $\frac{1}{10}$ de milligramme. On a trouvé ainsi :

	gr
Perte de poids de la fiole.....	0,020
Gain du tube à ponce sulfurique..	0,0084
Gain du tube à chaux sodée.....	0,0210

On voit que la perte de poids de la fiole est sensiblement représentée par le poids de l'acide carbonique recueilli; c'est-à-dire que l'azote n'a pas entraîné d'autre produit volatil. Le poids de la vapeur d'eau entraînée permet d'évaluer le volume de l'azote, au moins approximativement; il montait à 1^{lit} environ dans cet essai.

On remarquera encore que la marche du thermomètre a été sensiblement la même, soit que l'on ait abandonné la fiole à elle-même, soit que l'on y ait fait passer de l'azote : ce qui est un nouveau contrôle, non absolu d'ailleurs.

IX. Les pesées terminées, on a replacé la fiole dans l'enceinte calorimétrique et, au bout de quelque temps, on a repris l'expérience. On a d'abord suivi la marche du thermomètre, sans aucun courant gazeux, mais en agitant la fiole comme ci-dessus :

39e minute.....	9°,42
41e »	9,43
43e »	9,45
48e »	9,47

X. On fait alors passer dans la fiole, à travers le sang, un courant d'oxygène sec et pur, en agitant la fiole continuellement. Le sang reprend rapidement une teinte rutilante. Voici les températures observées :

49e minute.....	9°,48
50e »	9,49
51e »	9,51
52e »	9,53
53e »	9,54
54e »	9,56
55e »	9,58
56e »	9,59

60e minute...	9°,63
62e »	9,645
64e »	9,66

XI. On arrête le courant d'oxygène; mais on continue à agiter la fiole et à lire le thermomètre. L'action de l'oxygène continue, quoique plus faiblement : elle s'exerce aux dépens du gaz contenu dans le col de la fiole :

65e minute.....	9°,67
66e »	9,68
69e »	9,697

XII. A ce moment, on soulève légèrement le bouchon de la fiole; on y introduit par un tube flottant, en évitant très soigneusement de toucher le sang, un courant d'azote pur, mais humide, et l'on fait passer environ un quart de litre de ce gaz dans la partie supérieure de la fiole, de façon à y remplacer rapidement l'oxygène par de l'azote. On rebouche aussitôt la fiole et on la pèse au demi-milligramme.

XIII. On a trouvé :

Accroissement de poids de la fiole (oxygène, diminué des poids de l'eau et de l'acide carbonique)...	0gr,118
Gain du tube à ponce sulfurique (eau).....	0gr,0162
Gain du tube à chaux sodée (acide carbonique).....	0gr,0385
Somme.....	0gr,1727

XIV. Le premier gain représente l'oxygène fixé, diminué du poids de l'acide carbonique, déplacé par l'excès d'oxygène, et de celui de la vapeur d'eau, entraînée simultanément. Le dernier poids n'a pas été compensé cette fois, comme avec l'azote, par la vapeur d'eau apportée par l'oxygène, parce que ce gaz a été employé sec, tandis que l'azote était saturé d'humidité.

Le poids de l'oxygène fixé s'élève donc réellement à $0^{gr},1727$.

Cela fait 125^{cc} d'oxygène, dans les conditions de l'expérience; c'est-à-dire $20^{vol},2$ d'oxygène pour 100 volumes de sang. Ces nombres sont voisins de ceux qui sont donnés dans les Traités de Chimie physiologique pour la saturation par l'oxygène de sangs de densité analogue.

Le gaz éliminé est ici de l'acide carbonique simplement déplacé, sans que l'oxygène ait eu le temps d'en former une dose appréciable par son action propre. Ceci résulte, ainsi qu'il a été dit plus haut, de l'identité sensible du rapport entre le poids de l'acide carbonique et celui de l'eau, entraînés simultanément : d'une part, par l'azote,

$$\text{Soit } \frac{21,0}{8,4} = 2,5;$$

d'autre part, par l'oxygène,

$$\text{Soit } \frac{38,5}{16,2} = 2,4,$$

pendant les deux périodes successives de l'expérience.

Il est donc permis d'attribuer toute la chaleur produite à l'absorption proprement dite de l'oxygène.

Enfin le poids de la vapeur d'eau entraînée permet de calculer approximativement le volume de l'oxygène qui a traversé le sang sans être absorbé; ce volume s'élevait sensiblement à 2^{lit}, dans cette expérience.

Ces données définissent les phénomènes physico-chimiques relatifs aux gaz.

XV. Examinons maintenant la mesure calorimétrique correspondante.

Pendant le passage de l'oxygène, la température s'est élevée entre la 48e et la 64e minute, c'est-à-dire pendant 16 minutes : de $9^o,47$ à $9^o,66$.

D'autre part, après la fin du passage de l'oxygène, la réaction a continué encore pendant les 5 minutes sui-

vantes, aux dépens de l'oxygène renfermé dans le col de la fiole, jusqu'au moment où l'on a expulsé celui-ci par un courant d'azote : ce qui a porté, en tout, en 21 minutes, la température à $9^{\circ},697$. L'élévation totale a donc été de : $+ 0^{\circ},227$.

Mais ce nombre doit être corrigé de l'influence due au réchauffement extérieur. D'après les résultats observés lors du passage du courant d'azote, ce réchauffement, observé pendant 15 minutes, a été de $+ 0^{\circ},08$; soit pour 21 minutes : une élévation de $0^{\circ},112$, chiffre qu'il convient de retrancher du précédent.

L'effet dû à l'oxygène est donc, en définitive,

$$0,227 - 0,112 = + 0^{\circ},115.$$

Nous avons dit plus haut (p. 187) que la masse échauffée, réduite en eau, vaut 598,2.

La chaleur dégagée est donc, en définitive, $68^{cal},79$.

Mais ce nombre doit être accru de deux quantités : la première correspond à la chaleur absorbée par la vaporisation de l'eau, dans la portion d'oxygène qui a traversé le sang sans être absorbé. Dans la manière de procéder décrite plus haut, cette vaporisation est compensée pour l'azote, qui est humide, mais non pour l'oxygène, qui est sec. Le poids de l'eau ainsi vaporisée dans le courant d'oxygène, à $9^{\circ},6$, a été trouvé par expérience égal à $0^{gr},0162$; ce qui répond, d'après la chaleur de vaporisation déterminée par Regnault [1], à $9^{cal},71$ absorbées.

D'autre part, une certaine dose d'acide carbonique, soit $0^{gr},0385$, a été déplacée du liquide par le courant d'oxygène, phénomène physique qui répond à une certaine absorption de chaleur. Pour en tenir compte exactement, je ferai observer d'abord qu'une absorption de chaleur, due à une cause analogue, est déjà comprise dans la correction

---

[1] $606^{cal},5 - 0,7\,t$ entre 0° et 100°, pour 1 gramme.

faite plus haut, d'après les chiffres observés pendant le passage préliminaire du courant d'azote. Celui-ci ayant déplacé en 15 minutes $0^{gr},021$ d'acide carbonique; en 21 minutes, il aurait déplacé $0^{gr},029$. Or l'oxygène ayant déplacé dans le même temps $0^{gr},0385$ d'acide carbonique, il n'y a lieu de tenir compte, dans la correction complémentaire, que de la différence : soit $0^{gr},0095$. Pour faire cette petite correction, j'admettrai que l'acide carbonique ainsi déplacé absorbe la même quantité de chaleur qu'il dégagerait, en sens inverse, en se dissolvant dans l'eau pure, soit 5600^{cal} pour 44^{gr}, d'après mes mesures. Cela fait, pour $0^{gr},0095$ d'acide carbonique : $1^{cal},21$; valeur qui peut être regardée comme applicable aux conditions actuelles sans erreur sensible. Les deux corrections relatives à l'eau et à l'acide carbonique, étant réunies, n'atteignent que $10^{cal},92$; c'est-à-dire un peu moins du septième du chiffre total observé.

En définitive, nous trouvons :

Chaleur dégagée, sensible.....	$+68^{cal},79$
Chaleur absorbée, répondant à la vaporisation de l'eau.....	$9,71$
Chaleur absorbée, répondant au dégagement de l'acide carbonique.....	$1,21$
Total.....	$79^{cal},71$

XVI. Ce chiffre répond à $0^{gr},1727$ d'oxygène absorbé, dans l'expérience précédente. Si nous le rapportons à 16^{gr} d'oxygène, nous trouvons $+7^{Cal},481$; ou pour le poids moléculaire, $O^4 = 32^{gr} : +14^{Cal},96$.

II.

Voici une seconde expérience que je décrirai plus sommairement, car la marche en a été toute semblable à la précédente; mais j'en fournirai toutes les données expérimentales.

II. *Sang :* 692^{gr},100, par pesée.

Valeur en eau du sang.....	603,5
Fioles, tubes, thermomètres, etc...	26,7
Valeur totale en eau.....	630,2

Période préliminaire, sans courant gazeux.

(Marche du thermomètre.)

1re minute.....	9°,57
5e »	9°,60

Courant d'azote humide.

7e minute.....	9°,605
10e »	9,62
12e »	9,63
15e »	9,645
18e »	9,66
22e »	9,683

On pèse la fiole, qui a perdu : 0^{gr},023.

Le tube à ponce sulfurique a gagné 0^{gr},008 (eau).

Le tube à chaux sodée a gagné 0^{gr},225 (acide carbonique).

On voit que le poids trouvé pour l'acide carbonique répond sensiblement à la perte de poids de la fiole.

D'après le poids de la vapeur d'eau, le volume de l'azote qui a traversé la fiole s'élevait à peu près à 1^{lit}.

On replace la fiole dans l'enceinte calorimétrique :

45e minute.....	9°,70
49e »	9°,72

On fait passer l'oxygène dans le sang, en agitant continuellement :

50e minute.....	9°,73
51e »	9,74
53e »	9,76
56e »	9,79
61e »	9,85
63e »	9,86
66e »	9,90
69e »	9,92

On arrête le courant d'oxygène :

70e minute	9°,925
72e »	9°,94

On expulse l'oxygène libre, resté dans le col, par un courant d'azote, sans toucher au sang, puis l'on pèse :

	gr
Accroissement du poids de la fiole.....	0,105
Gain du tube à ponce sulfurique (eau).....	0,0162
Gain du tube à chaux sodée (acide carbonique).	0,0456
Somme.....	0gr,1668

Cette somme est égale au poids de l'oxygène fixé dans la fiole.

Elle répond à 120cc,9 de ce gaz, dans les conditions de l'expérience; ce qui fait 18vol,3 d'oxygène absorbé pour 100 volumes du sang mis en expérience : nombre voisin de celui de la première détermination.

Le rapport du poids de l'acide carbonique à celui de l'eau entraînée : d'une part, par l'azote,

$$\text{Soit } \frac{22,5}{8,0} = 2,8\,;$$

d'autre part, par l'oxygène,

$$\text{Soit } \frac{45,6}{16,2} = 2,8,$$

est le même pendant les deux périodes successives : ce qui montre que, dans les conditions de l'expérience, l'oxygène n'a pas eu le temps de former de l'acide carbonique aux dépens du sang : la portion de ce gaz qui est entraînée étant déplacée par une simple action physique pendant la seconde période, comme pendant la première.

Donnons maintenant les calculs calorimétriques.

L'élévation de température correspondant au passage de l'oxygène pendant 23 minutes (72-49) est

$$9°,94 - 9,72 = + 0°,220.$$

D'autre part, pendant le passage de l'azote, le gain par réchauffement extérieur a été de $9^{\circ},63 - 9,59 = 0^{\circ},083$ en 17 minutes. Pour 23 minutes, cela fait $0^{\circ},112$.

L'effet propre dû à l'oxygène est donc

$$0,220 - 0,112 = 0^{\circ},108.$$

La masse échauffée réduite en eau vaut 630,2;

La chaleur dégagée est donc $68^{cal},06$.

D'autre part, le poids de l'eau vaporisée, à $9^{\circ},9$, soit $0^{gr},0162$, répond à $9^{cal},71$ absorbées.

L'acide carbonique dégagé s'élève à $0^{gr},0456$, avec une absorption de chaleur correspondante. Mais une partie de cette chaleur est déjà comprise dans la correction du refroidissement, déduite des résultats obtenus avec l'azote (*voir* p. 193). Cette portion serait, pour 23 minutes, de $0^{gr},0326$. Restent seulement $0^{gr},013$ d'acide carbonique non compensé, répondant à $1^{cal},65$.

En définitive, on a :

	cal
Chaleur dégagée, sensible.....	68,06
Chaleur absorbée, répondant à la vaporisation de l'eau.....	9,71
Chaleur absorbée, répondant au dégagement de l'acide carbonique.....	1,65
Total.....	$79^{cal},42$

Ce chiffre répond à $0^{gr},1668$ d'oxygène absorbé pendant l'expérience. Si nous le rapportons à 16^{gr} d'oxygène, nous trouvons : $7^{Cal},66$; ou pour le poids moléculaire $O^4 = 32^{gr}$: $+ 15^{Cal},32$.

Les deux déterminations ont donné, en définitive :

I.....	+ 14,96
II.....	+ 15,32
Moyenne.....	$+ 15^{Cal},19$

Telle est la chaleur dégagée pendant l'absorption de l'oxygène par le sang, et indépendamment des réactions chi-

miques ultérieures, susceptibles de produire de l'acide carbonique.

Ce chiffre est notable et comparable à la chaleur de formation des composés oxygénés véritables, formés en vertu d'affinités faibles, tels que l'oxyde d'argent, lequel dégage pour 32^{gr} d'oxygène, précisément $+ 14^{Cal},0$; ou le bioxyde de baryum (depuis la baryte) : $+ 24^{Cal},2$; ou bien encore le bioxyde de plomb (depuis le protoxyde) : $+ 24^{Cal},5$, etc.

Chaleur dégagée par l'action de l'oxyde de carbone sur le sang.

Avant d'examiner les conséquences qui en résultent au point de vue de la chaleur animale, je donnerai encore les résultats des mesures semblables que j'ai faites avec l'oxyde de carbone et le sang. Deux déterminations ont été faites, en opérant exactement comme pour l'oxygène. J'en présenterai seulement les données essentielles, le détail étant semblable à celui des expériences précédentes :

III. *Sang* : $727^{gr},300$.

(Après 24 heures de conservation.)

Valeur en eau du système..	660,6
1° Courant d'azote :	
	gr
Perte de poids de la fiole..	0,011
Gain du tube à ponce sulfurique.....	0,0057
Gain du tube à chaux sodée.....	0,0101
2° Après le passage de l'oxyde de carbone (2^{lit} environ) :	
	gr
Gain de la fiole.....	0,072
Gain du tube à ponce.....	0,0159
Gain du tube à chaux sodée.....	0,0320
Oxyde de carbone fixé....	$0^{gr},1199$

IV. *Sang* : $669^{gr},000$.

(Après 48 heures de conservation; le sang n'offre pas d'odeur de putréfaction.)

Valeur en eau du système..	609,5
	»
	»
	»
Courant d'oxyde de carbone:	
	gr
Gain de la fiole.....	0,073
Gain du tube à ponce.....	0,0120
Gain du tube à chaux sodée.....	0,0413
Oxyde de carbone fixé...	$0^{gr},1263$

Soit $99^{cc},2$ dans les conditions de l'expérience; c'est-à-dire pour 100 volumes de sang : $14^{vol},6$ d'oxyde de carbone.

Rapport $\frac{CO^2}{HO}$ 1re période (Az).	1,9
» 2e période (CO).	2,0
Température initiale.....	10°,37
Après 15 minutes (passage du courant d'azote)	10°,43
Nouvelle température, après pesées	10°,46
Après 15 minutes (passage de l'oxyde de carbone)..	10,617
2 minutes après l'arrêt du courant gazeux.....	10,626

Δt brut = 0°,166.

Correction, d'après la période préliminaire de 15 minutes. Pour 17 minutes : 0°,068.

$\Delta' t$ corrigée = 0°,098.

Cette élévation de température est due à l'oxyde de carbone. Elle

répond à.....	$64^{cal},74$
Vaporisation de l'eau	9,54
Déplacement de l'acide carbonique non compensé ...	2,55
Somme.....	$76^{cal},83$

Ce nombre, rapporté au poids moléculaire

$C^2O^2 = 28^{gr}$,

équivaut à..... $+18^{Cal},03$

Soit $104^{cc},4$; c'est-à-dire pour 100 volumes de sang : $16^{vol},5$ d'oxyde de carbone.

	»
	»
Température initiale.....	9°,940
Après 6 minutes (e. d'azote).	9,964
Nouvelle température.....	9°,95
Après 15 minutes (e. d'oxyde de carbone).....	10,13
2 minutes après arrêt.....	10,143

Δt brut = 0°,193.

Pour 17 minutes : 0°,068.

$\Delta' t$ = 0°,125.

Ce chiffre répond à.....	$76^{cal},19$
Vaporisation de l'eau.....	7,20
Déplacement de CO^2, non compensé.....	3,70
Somme.....	$87^{cal},09$

Pour $C^2O^2 = 28^{gr}$:

$+19^{Cal},30$

On a donc :

III	$18^{Cal},03$
IV.....	19,30
Moyenne.....	$18^{Cal},66$

Telle est la chaleur dégagée pendant l'absorption de 28^{gr} d'oxyde de carbone par le sang.

Ce chiffre est de l'ordre du chiffre observé avec l'oxygène, mais un peu supérieur, comme on pouvait s'y attendre : la combinaison d'hémoglobine et d'oxyde de carbone étant, d'une part, dissociable par le vide, comme celle de l'oxygène ; mais l'oxyde de carbone déplaçant, d'autre part, l'oxygène, dans la dernière combinaison. Les nombres observés sont donc d'un ordre de grandeur conforme aux prévisions de la théorie.

Proportion de la chaleur animale correspondante à l'absorption de l'oxygène par le sang.

Attachons-nous maintenant à la combinaison de l'oxygène avec le sang. Le nombre $+ 15^{Cal},2$ représente la chaleur dégagée dans cette réaction, telle qu'on peut l'admettre accomplie au sein du poumon, au moment de la réaction du sang sur l'oxygène gazeux (1), et indépendamment des actions chimiques susceptibles de produire l'acide carbonique. C'est à peu près le septième de la chaleur d'oxydation du carbone amorphe, par le même poids d'oxygène ($+ 97^{Cal},65$) ; chaleur d'oxydation qui fournit, d'après les faits connus, une première estimation approchée de la chaleur animale.

La chaleur animale peut donc être décomposée en deux parties : une première portion, le septième environ, se dégagerait dans le poumon, au moment même de la fixation de l'oxygène, tandis que les six autres septièmes se développeraient au sein des divers organes de l'économie, par les réactions proprement dites d'oxydation et d'hydrata-

(1) Les réactions qui pourraient s'effectuer ultérieurement dans le parenchyme des poumons, au même titre que dans celui des autres organes, c'est-à-dire par suite de réactions chimiques spéciales à la nutrition, ne sont pas comprises dans cette évaluation.

tion. Je n'ai pas besoin d'insister sur l'importance de cette détermination, qui résout pour la première fois un problème de répartition de la chaleur animale posé depuis un siècle.

Ce problème, à son tour, en a soulevé un autre, celui de l'élévation de la température du sang dans le poumon, question diversement résolue jusqu'ici. Il ne pouvait en être autrement ; car je vais montrer, en m'appuyant sur les données nouvelles présentées ci-dessus, que le sang peut-être tantôt refroidi, tantôt réchauffé dans le poumon, au moment de l'absorption de l'oxygène, suivant les conditions de température et d'état hygrométrique du milieu ambiant, et sans doute aussi, suivant les conditions normales ou pathologiques du milieu intérieur. Mais les échauffements, aussi bien que les refroidissements, attribuables à la simple absorption de l'oxygène et aux phénomènes concomitants, ne sauraient, dans l'état normal, s'écarter beaucoup d'un dixième de degré : ce qui explique les difficultés rencontrées par les physiologistes qui ont cherché à les mesurer. Entrons dans le détail.

La quantité $+15^{Cal},2$ est strictement applicable à la chaleur dégagée au moment où 32^{gr} d'oxygène se fixent sur le sang dans le poumon : pour le cas où l'on respire dans une atmosphère saturée d'humidité, à la température du sang, c'est-à-dire vers 37°. De telles conditions sont réalisées souvent sous les tropiques : je les ai observées moi-même à Assouan, dans la haute Égypte, sur le Nil, vers minuit. Mais il convient d'en déduire la chaleur absorbée par la réduction en gaz de l'acide carbonique préalablement dissous, et pris sous un volume à peu près égal à celui de l'oxygène, soit $+5^{Cal},6$, en adoptant le chiffre observé avec l'eau pure : ce qui réduit à $+9^{Cal},6$ la chaleur réellement dégagée pendant l'absorption de 32^{gr} d'oxygène. Dans ce cas, le sang éprouvera dans le poumon, par le fait de l'absorption de l'oxygène, une *élé-*

vation de température voisine de un dixième de degré, pour la richesse en plasma définie par la densité ci-dessus. En effet, on trouve, par un calcul facile, une élévation de $0^{\circ},093$ pour 100^{cc} du sang défini plus haut ($d = 1,057$), en supposant qu'il absorbe 22^{cc} d'oxygène à 37°. *A fortiori,* la température du sang s'élèverait-elle dans le poumon, si la température ambiante de l'air saturé de vapeur d'eau était plus haute. Il convient enfin d'ajouter à cette élévation de température celle que pourront produire les réactions développées ultérieurement dans le parenchyme du poumon, indépendamment de l'absorption initiale de l'oxygène.

Au contraire, supposons une température ambiante de 0°, un air absolument privé de vapeur saturée d'humidité ou d'eau, et une respiration telle que l'air soit rejeté au dehors à la température du sang, $+ 37^{\circ}$; admettons, en outre, que l'air cède 4 centièmes de son volume d'oxygène au sang, en gagnant 4 centièmes d'acide carbonique. Dans ce cas, le calcul montre que l'échauffement de l'air qui répond à l'absorption de 32^{gr} d'oxygène absorbe environ 6^{Cal}, et sa saturation par la vapeur d'eau, $+ 15^{Cal},0$, en tout $+ 21^{Cal},0$. La chaleur mise en jeu dans le poumon par l'absorption de l'oxygène, envisagée séparément, sera donc $+ 9,2 - 21,0 = - 11^{Cal},8$; si elle agissait seule, elle répondrait à un *abaissement de température* du sang d'un dixième de degré environ.

Ainsi l'absorption de l'oxygène tend à élever la température du sang dans le poumon; tandis que la production de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau tend au contraire à l'abaisser. La température de l'air ambiant agit dans un sens ou dans l'autre, suivant qu'elle est plus élevée ou plus basse que celle de l'être vivant. L'influence de l'air varie d'ailleurs suivant son degré hygrométrique.

Les conditions de la vie normale, dans nos climats, sont, en réalité, intermédiaires entre ces conditions extrêmes;

et il serait facile de démontrer que l'air pris à 15°, à un terme un peu inférieur à son degré de saturation hygrométrique et sortant des poumons avec une température de 30° : — ce qui est voisin des conditions moyennes de la vie humaine parmi nous ; — donne lieu à des effets à peu près compensés au point de vue de l'élévation de la température du sang. Cette compensation a lieu, comme il arrive d'ordinaire, en vertu d'une sorte de balancement naturel, qui tend à maintenir l'équilibre physiologique entre d'étroites limites. Mais on peut réaliser à cet égard des conditions fort diverses : surtout si l'on fait intervenir, en outre, des circonstances pathologiques, qui diminuent ou qui accroissent la dose relative de l'oxygène consommé aux dépens de l'air.

Je ne veux pas pousser plus loin l'examen des questions, soulevées par les déterminations numériques de la chaleur réellement dégagée pendant l'absorption de l'oxygène par le sang. Les physiologistes sauront, mieux que moi, en développer les conséquences.

SUR LA SYNTHÈSE DE QUELQUES COMPOSÉS SÉLÉNIÉS DANS LA SÉRIE AROMATIQUE ;

PAR M. C. CHABRIÉ.

INTRODUCTION.

Les analogies du soufre et du sélénium ont été entrevues dès la découverte du sélénium faite en 1818 par Berzélius.

En 1827, M. Dumas (1) faisait remarquer que les poids

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. LV, p. 185.

atomiques de l'oxygène, du soufre, du sélénium et du tellure sont entre eux comme les nombres simples

1, 2, 5 et 8,

et en concluait « qu'on peut les représenter comme des modifications allotropiques d'un même corps ».

Les différents états physiques et les composés minéraux rapprochaient déjà le soufre et le sélénium lorsque, à la suite de son beau travail sur les sulfines, M. Cahours (1) s'exprimait ainsi :

« Les séléniure et tellurure de méthyle se comportent, à l'égard de l'iodure de méthyle, de la même façon que le sulfure. »

Ces analogies à l'égard des iodures alcooliques se poursuivent, en partie, dans les composés du cyanogène (2).

Enfin, on a signalé un thiophène où le soufre est remplacé par le sélénium.

Mais, à côté de cette similitude, nous devons noter un caractère important qui, en rapprochant le sélénium du tellure, l'éloigne du soufre. On sait, en effet, que les oxydes des sulfures organiques sont neutres, tandis que ceux des séléniures et des tellurures sont fortement basiques.

Si nous voulons continuer l'examen du parallélisme des propriétés des dérivés sélénié et de celles des dérivés sulfurés organiques dans la série aromatique, nous ne pouvons le tenter.

En effet, dans les produits sélénié dont la synthèse a été réalisée dans cette série, le sélénium n'est pas en relation de saturation avec le noyau benzénique.

C'est l'étude des procédés de synthèse des composés dans lesquels ce métalloïde est uni directement avec le

---

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. X, p. 51.

(2) VERNEUIL, *Thèse pour le Doctorat;* 1886.

carbone du noyau cyclique que j'ai entreprise et qui fait l'objet de ce travail.

Chaque fois que j'ai obtenu un produit répondant à cette définition, je l'ai toujours comparé au produit sulfuré de formule analogue, tant pour le mode de production que pour les propriétés.

Avant d'exposer les quelques résultats que j'ai obtenus, je tiens à exprimer à M. Friedel, mon cher et respecté maître, mes sentiments de profonde reconnaissance pour ses précieux conseils et ses bienveillants encouragements.

En lui dédiant ce travail, fait sous sa savante direction, je ne lui donne qu'une preuve bien insuffisante de ma sincère gratitude.

J'ai eu souvent à consulter des Mémoires écrits en langue étrangère; j'ai été aidé dans cette besogne par Mme Chabrié, que je prie de recevoir ici tous mes remerciements.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES.

I. — *Définitions.*

Le sélénium se distingue du soufre par sa quadrivalence plus marquée.

Ainsi, l'étude de la dissociation du chlorure de soufre a conduit M. Isambert [1] à la conclusion qu'il n'existe qu'un chlorure de soufre défini S^2Cl^2, tandis que nous connaissons deux chlorures de sélénium : le sous-chlorure Se^2Cl^2 et le tétrachlorure $SeCl^4$.

Ce dernier est un corps stable, qui distille sans décomposition jusqu'à 205°, d'après MM. Evans et Ramsay [2], qui cristallise très bien, comme je le montrerai plus loin.

---

[1] *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXXVI, p. 664.
[2] *Transactions of Chemical Society*, t. XLV, p. 63.

Si l'on arrivait même à démontrer l'existence du tétrachlorure de soufre, il serait toujours un corps facilement dissociable, ne possédant, en aucune façon, la fixité du dérivé sélénié correspondant.

Il me paraît donc logique de faire dériver les différents composés séléniés d'un corps hypothétique dans lequel les 4 valences du sélénium seraient satisfaites par 4 éléments ou groupes univalents :

$$\text{(A)} \qquad \begin{array}{c} X'_1 \\ | \\ X'_2-Se-X'_3. \\ | \\ X'_4 \end{array}$$

Comme l'expérience prouve que, dans bien des cas, le sélénium fonctionne comme élément bivalent, je considérerai aussi les corps dérivés du type

$$\text{(B)} \qquad X'_1-Se-X'_2.$$

Mais, en ce qui concerne l'étude des réactions que j'ai faites, je montrerai pourquoi le sélénium perd sa quadrivalence, ce qui autorise à considérer la formule (B) comme un cas particulier de la formule (A).

Si je suppose que X'_1 et X'_2 soient des radicaux aromatiques univalents et X'_3 et X'_4 des groupes oxhydryles, j'obtiens le composé

$$\text{(1)} \qquad \begin{array}{c} A \\ | \\ A'-Se-OH, \\ | \\ OH \end{array}$$

A et A' étant les deux radicaux aromatiques. Si ce composé vient à perdre ses deux atomes d'hydrogène, il se transforme et devient

$$\text{(2)} \qquad \begin{array}{c} A \\ | \\ A'-Se-O. \\ | \quad / \\ O \end{array}$$

Enfin, si l'un des deux radicaux A ou A' est remplacé

par un oxhydryle, la formule devient

(3)
$$\begin{array}{c} OH \\ | \\ A'-Se-O. \\ O\diagup \end{array}$$

Aux composés (1), (2) et (3) je donne le nom de *composés sélénionés :* ils correspondent aux composés sulfonés.

Ils peuvent être considérés comme provenant, le premier de la dichlorhydrine de l'acide orthosélénique; le second de la dichlorhydrine de l'acide sélénique, où les deux atomes de chlore sont remplacés par deux groupes aromatiques monovalents; le troisième comme dérivant, de la même façon, de la monochlorhydrine de l'acide sélénique.

Le corps (3) est un acide sélénioné;

Le corps (2) est une sélénione;

Le corps (1), un hydrure de sélénione.

Si, pour donner plus de clarté à cet exposé, je suppose que A et A′ soient des radicaux phényles substitués aux atomes de chlore des chlorhydrines, le Tableau suivant explique ces définitions :

$\begin{array}{c} Cl \\ \diagdown \\ Cl-Se-OH \\ \diagup \\ OH \end{array}$	$\begin{array}{c} Cl \\ \diagdown \\ Cl-Se-O \\ \diagup \\ O \end{array}$	$\begin{array}{c} OH \\ \diagdown \\ Cl-Se-O \\ \diagup \\ O \end{array}$
Dichlorhydrine de l'acide orthosélénique.	Dichlorhydrine de l'acide sélénique.	Monochlorhydrine de l'acide sélénique.
$\begin{array}{c} C^5H^5 \\ \diagdown \\ C^6H^5-Se-OH \\ \diagup \\ OH \end{array}$	$\begin{array}{c} C^6H^5 \\ \diagdown \\ C^6H^5-Se-O \\ \diagup \\ O \end{array}$	$\begin{array}{c} OH \\ \diagdown \\ C^6H^5-Se-O. \\ \diagup \\ O \end{array}$
Hydrure de diphényle-sélénione.	Sélénione ou diphényle-sélénione.	Acide sélénioné ou sélénio-conjugué.

Si la sélénione (2) perd un atome d'oxygène, elle devient

(4) $$\begin{array}{c} A \\ | \\ A'-Se. \\ \| \\ O \end{array}$$

Si l'acide sélénioné (3) perd un atome d'oxygène, il devient

(5) $$\begin{array}{c} OH \\ | \\ A'-Se. \\ \| \\ O \end{array}$$

Le composé (4) est une sélénine.

Le composé (5) est un acide séléniné. Ils correspondent aux sulfines et aux acides sulfinés.

Le premier peut être considéré comme dérivé de la dichlorhydrine de l'acide sélénieux, le second comme dérivé de la monochlorhydrine du même acide.

En remplaçant A et A′ par des radicaux phényles substitués aux atomes de chlore de ces deux chlorhydrines, on forme les corps dont voici les formules et les noms :

$$\begin{array}{c} Cl \\ | \\ Cl-Se \\ \| \\ O \end{array}$$

Dichlorhydrine de l'acide sélénieux.

$$\begin{array}{c} OH \\ | \\ Cl-Se \\ \| \\ O \end{array}$$

Monochlorhydrine de l'acide sélénieux.

$$\begin{array}{c} C^6H^5 \\ | \\ C^6H^5-Se \\ \| \\ O \end{array}$$

Sélénine ou diphényle-sélénine.

$$\begin{array}{c} OH \\ | \\ C^6H^5-Se. \\ \| \\ O \end{array}$$

Acide séléniné.

Cette seconde classe est celle des composés séléninés. Je n'ai pas obtenu tous les composés que je signale; mais les formules des uns sont nécessaires pour faire comprendre celles des autres.

Remarque. — La diphényle-sélénine, d'après ces formules, peut être envisagée comme représentant une molécule d'hydrure de diphényle-sélénione dont on aurait retranché une molécule d'eau.

En effet :

$$\left(\begin{array}{c} C^6H^5 \\ | \\ C^6H^5-Se-O \quad \boxed{H} \\ | \\ \boxed{OH} \end{array}\right) - H^2O = \left(\begin{array}{c} C^6H^5 \\ | \\ C^6H^5-Se=O \end{array}\right).$$

Or, je montrerai plus loin que ce dernier corps prend naissance dans une réaction dont la nature déshydratante est manifeste, et qui devrait, théoriquement, donner l'hydrure de diphényle-sélénione.

Enfin, il y a une troisième classe : celle des séléniures, correspondant aux sulfures.

L'expérience prouve que, dans ces produits, le sélénium est bivalent.

Leur formule générale est

$$X'_1 - Se - X'^2.$$

Le séléniure de phényle sera :

$$C^6H^5 - Se - C^6H^5$$

et, dans le cas particulier où un des radicaux est l'hydrogène, on a les séléno-phénols correspondant aux *thiophénols :*

$$C^6H^5 - Se - H.$$

J'ai cherché à me rendre compte de la raison qui em-

pêche les quatre atomes de chlore du tétrachlorure de sélénium d'être remplacés par quatre groupes phényles.

Cette raison se trouve dans la propriété chlorurante du tétrachlorure de sélénium, qui, en réagissant sur les carbures aromatiques, commence par perdre du chlore pour donner des chlorures substitués.

Un cas peut se présenter, c'est celui où les quatre valences de deux atomes de sélénium, qui entrent dans un même composé, sont satisfaites par deux radicaux bivalents; c'est ce qui arriverait dans le diséléniure de diphénylène

$$\begin{array}{ccc} & C^6H^4 & \\ Se & & Se. \\ & C^5H^4 & \end{array}$$

Ainsi les composés sélénié aromatiques peuvent se diviser en trois classes :

1° Les séléniures et sélénophénols;

2° Les sélénines et acides séléninés;

3° Les séléniones et acides sélénionés.

Cette manière de les définir a l'avantage de la simplicité et celui de faire correspondre, par des terminaisons semblables, les produits connus du soufre et ceux du sélénium que je vais décrire, lorsqu'ils ont même constitution moléculaire; mais elle est fondée sur des considérations plus importantes.

Je montrerai, en effet, que les relations qui existent entre les formules sont les mêmes que celles qui existent entre les procédés de synthèse, particulièrement en ce qui concerne la formation des premiers composés oxygénés, en partant de la dichlorhydrine d'un acide oxygéné du sélénium.

Les composés sulfonés sont considérés comme résultant de l'action d'une molécule d'acide sulfurique sur une molécule de benzine, avec élimination d'une molécule d'eau, quand il se forme un acide sulfoné, et de l'action

de deux molécules de benzine sur une molécule d'anhydride sulfurique, quand il s'agit d'une sulfone.

On a, en effet,

$$C^6H^6 + SO^4H^2 = C^6H^5SO^3H + H^2O,$$
$$2\,C^6H^6 + SO^3 = (C^6H^5)^2SO^2 + H^2O.$$

Ces réactions se réalisent facilement.

Mais on peut envisager l'acide sulfoné et la sulfone comme formés par l'action de la benzine sur la chlorhydrine de l'acide sulfurique. On les a, en effet, obtenus par la monochlorhydrine SO^3HCl; de telle sorte qu'on peut représenter la réaction ainsi :

$$C^6H^6 + \left(\begin{array}{c} OH \\ | \\ Cl-S-O \\ | \quad / \\ O \end{array}\right) = \left(\begin{array}{c} OH \\ | \\ C^6H^5-S-O \\ | \quad / \\ O \end{array}\right) + HCl,$$

$$C^6H^6 + \left(\begin{array}{c} OH \\ | \\ C^6H^5-S-O \\ | \quad / \\ O \end{array}\right) = \left(\begin{array}{c} C^6H^5 \\ | \\ C^6H^5-S-O \\ | \quad / \\ O \end{array}\right) + H^2O.$$

Cette dernière réaction n'est autre que celle qui a été réalisée par Michœl et Adair (1) en employant, comme déshydratant, l'anhydride phosphorique.

Une réaction analogue a aussi donné la diphényle-sulfone (2)

$$\left(\begin{array}{c} Cl \\ | \\ C^6H^5-S-O \\ | \quad / \\ O \end{array}\right) + C^6H^6 = \left(\begin{array}{c} C^6H^5 \\ | \\ C^6H^5-S-O \\ | \quad / \\ O \end{array}\right) + HCl.$$

---

(1) Michœl et Adair, *B.*, II, p. 116.

(2) Beckurts et Otto, *B.*, II, p. 2066.

II. — *Division du sujet.*

Les composés sélériés que je me suis proposé de produire peuvent se diviser en deux groupes :

1° Ceux ne contenant pas d'oxygène;

2° Ceux contenant de l'oxygène.

A chacun de ces groupes correspond un Chapitre.

Dans un troisième Chapitre j'examine une propriété physique des composés liquides obtenus : leur tension superficielle; j'indique les procédés analytiques que j'ai employés, et je termine en tirant quelques conclusions des faits établis dans ce travail.

CHAPITRE Ier.

SYNTHÈSE DES COMPOSÉS AROMATIQUES SÉLÉNIÉS NE CONTENANT PAS D'OXYGÈNE.

Aucun composé sélénié dans lequel le sélénium soit fixé directement au noyau benzénique n'ayant encore été décrit, j'ai dû partir des composés minéraux du sélénium et les faire réagir sur la benzine.

On connaît trois procédés qui donnent les composés non oxygénés du soufre dans la série aromatique, en partant des combinaisons minérales de ce métalloïde.

Ce sont :

1° Celui de MM. Friedel et Crafts [1], qui consiste à faire réagir le soufre ou le chlorure de soufre S^2Cl^2 sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium.

Par ce moyen, ces savants ont obtenu :

Le sulfhydrate de phényle C^6H^5SH;

Le sulfure de phényle $(C^6H^5)^2S$;

Le disulfure de diphénylène $(C^6H^4)^2S^2$.

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. I, p. 530, et t. XIV, p. 5.

Je cite ce procédé le premier, parce qu'il est le plus général et qu'il m'a donné des résultats beaucoup plus satisfaisants que les autres.

2° Celui de M. Schmidt ([1]), qui revient en réalité au même. Il mélange la poudre de zinc au chlorure de soufre mêlé à la benzine. Puis il distille et obtient du thiophénol, du sulfure de phényle et du sulfure de phénylène.

3° Celui de M. Kékulé ([2]), qui consiste à traiter le phénol par le sulfure de phosphore P^2S^5.

J'ai tenté d'appliquer chacun de ces procédés, mais je ne parlerai que des expériences faites en suivant le premier.

J'ai fait réagir sur la benzine successivement :

Le sous-chlorure de sélénium...	Se^2Cl^2
Le sous-bromure.....	Se^2Br^2
Le tétrachlorure.....	$SeCl^4$
Le perbromure.....	$SeBr^4$

Ce sont les résultats obtenus avec le tétrachlorure que je décrirai dans ce travail.

J'ai d'ailleurs lieu de croire que les corps séléniés qui prennent naissance sont les mêmes, tout au moins pour les trois premiers : Se^2Cl^2, Se^2Br^2, $SeCl^4$.

Cela tient à ce que le tétrachlorure se transforme en sous-chlorure, et à ce que le sous-chlorure et le sous-bromure ont de grandes analogies.

L'emploi du perbromure ([3]) me paraît devoir être écarté, à cause de la facilité avec laquelle il se décompose par la chaleur en un composé jaune, et qui ne me semble pas bien défini.

([1]) *Deutsche chem. Gesellsch.*, p. 1173; 1878.

([2]) *Z.*, 1867, p. 193, nouv. série, t. III, et *Bull. Soc. Chim.*, t. VIII, p. 204.

([3]) Sérullas, Schneider, *Bull. Soc. Chim.*, t. VIII, p. 90; 1867.

Préparation du tétrachlorure de sélénium cristallisé.

Il se prépare [1] en faisant passer un courant de chlore froid sur le sélénium; il se forme, d'abord, du sous-chlorure Se^2Cl^2 liquide, rouge brun, puis du tétrachlorure $SeCl^4$, corps jaune pâle, qu'on peut sublimer en petits cristaux blancs. Ses vapeurs sont jaune rougeâtre.

Le corps ainsi préparé ne donne que des cristaux opaques, très petits et peu nets.

J'ai obtenu des cristaux longs de plusieurs millimètres, très brillants, présentant de larges facettes, visibles à l'œil nu, en reprenant le corps obtenu ainsi, et en le soumettant à l'action d'un courant de chlore soigneusement desséché, dans un tube en verre de Bohême épais, que j'ai fermé ensuite à la lampe à ses deux extrémités.

Le tétrachlorure, ainsi séché, et en contact avec l'atmosphère de chlore, a été chauffé à (190°-200°) pendant dix à quinze heures à une de ses extrémités, l'autre restant en dehors de l'action de la chaleur.

J'ai obtenu, à l'extrémité froide, les beaux cristaux de tétrachlorure.

C'est par ce même procédé que M. Friedel a réussi à faire cristalliser le chlorure d'aluminium en cristaux longs de plusieurs centimètres et parfaitement limpides.

Action du tétrachlorure de sélénium sur la benzine.

Lorsque j'ai mélangé le tétrachlorure de sélénium à la benzine, j'ai été frappé de voir ces deux corps seuls réagir à froid.

J'ai donc été amené à étudier les produits qui prennent

---

(1) BERZÉLIUS, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. IX, p. 235.

ainsi naissance, et à séparer ce premier essai en deux parties, selon qu'on ne se sert pas de chlorure d'aluminium ou qu'on s'en sert.

I. — *Action du tétrachlorure de sélénium seul sur la benzine.*

Le chlorure $SeCl^4$, mêlé à la benzine ou au toluène, les colore en rouge grenat.

Si l'on chauffe doucement 1 partie de chlorure avec 10 parties de benzine, on observe un dégagement d'acide chlorhydrique, et le liquide obtenu, distillé, donne des produits qui, une fois séparés de la benzine en excès, passent de 100° à 220°, en s'arrêtant vers 135°, vers 175° et vers 210°.

Si l'on cherche à se rendre compte, par l'analyse, de leur composition, on trouve qu'ils renferment tous du sélénium et du chlore, et que le carbone diminue, depuis ceux qui distillent à 100° jusqu'à ceux qui passent à 210° et 220°.

Le produit passant vers 110° donne, en effet :

Poids de substance employé.....	0,1754
CO^2.....	0,2758
H^2O.....	0,0700

ou, en centièmes :

C.....	42,95
H.....	4,42

Le produit passant à 210° a donné :

Poids de substance employé.....	0,200
CO^2.....	0,1695
H^2O.....	0,0029

ou, en centièmes :

C.....	23,14
H.....	1,61

L'idée qui m'a semblé la plus naturelle est d'admettre que le tétrachlorure de sélénium agit ici comme chlorurant en se transformant en sons-chlorure Se^2Cl^2, et que c'est ce sous-chlorure qui distille avec les benzines chlorées produites, en les colorant en jaune rougeâtre.

D'ailleurs Sacc [1] indique que le chlorure Se^2Cl^2 est très volatil et qu'il se décompose par l'eau, d'abord en utricules huileux, puis en sélénium. C'est bien ce que j'ai observé ici, en soumettant la benzine distillée au contact de l'eau.

La première preuve qu'on peut donner de l'hypothèse que j'ai énoncée est que les composés obtenus contiennent du chlore, et qu'il ne s'est pas déposé de sélénium pendant l'opération : il a donc fallu que le tétrachlorure se soit transformé en un produit moins riche en chlore.

Enfin, une autre preuve beaucoup plus concluante est que les produits obtenus, repris par l'eau, laissent déposer tout le sélénium qu'ils contenaient, deviennent incolores et contiennent toujours du chlore.

Si on les distille deux ou trois fois, on obtient des liquides qui passent aux températures suivantes :

(131°-133°), (170°-173°), (209°-212°).

Le produit (131°-133°) a donné à l'analyse :

Poids de substance employé	0,076
AgCl	0,0966

ou, en centièmes :

		Théorie pour C^6H^5Cl.
Cl	31,39	31,55

[1] *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXIII, p. 124.

Le produit (170°-173°) a donné :

Poids de substance employé.	0,0985
AgCl	0,1905

ou, en centièmes :

		Théorie pour $C^6H^4Cl^2$.
Cl	47,77	48,29

Le produit (209°-212°) a donné :

Poids de substance employé....	0,0757
AgCl.....	0,1780

ou, en centièmes :

		Théorie pour $C^6H^3Cl^3$.
Cl	58,11	58,67

Or, les points d'ébullition des benzines chlorées sont :

Pour le chlorure de phényle.....	132°
Pour la métadichlorobenzine (1).....	172
Pour la benzine trichlorée.....	210

Je pense que c'est la métadichlorobenzine que j'ai obtenue ici.

En effet, l'orthodichlorobenzine bout à 179°. La paradichlorobenzine est solide.

De plus, MM. Friedel et Crafts (2) ont indiqué un moyen simple de séparer l'orthodichlorobenzine et de la caractériser. Elle est, en effet, soluble dans un mélange d'acide sulfurique pur et d'acide de Nordhausen à volumes égaux.

---

(1) MITSCHERLICH, LAURENT.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. X, p. 413.

J'ai constaté que la dichlorobenzine que j'ai obtenue ne se solidifiait pas par un froid de 0°, et ne se dissolvait pas dans ce mélange d'acides.

Pour la benzine trichlorée liquide que j'ai signalée, elle me paraît être un mélange des trois benzines trichlorées décrites.

On sait en effet que :

La benzine $C^6H^3Cl^1Cl^2Cl^4$ bout à	206°	Jungfleisch.
La benzine $C^6H^3Cl^1Cl^3Cl^5$ à.....	208°,5	Beilstein et Kurbatow (1)
La benzine $C^6H^3Cl^1Cl^2Cl^3$ à.....	218°-219°	

De plus, elles sont toutes trois solides : il est donc vraisemblable que le corps liquide que j'ai distillé à (209°-212°) les contient en proportions quelconques.

On peut donc formuler la réaction ainsi :

$$3C^6H^6 + 2SeCl^4 = 3C^6H^5Cl + 3HCl + Se^2Cl^2$$
$$3C^6H^5Cl + 2SeCl^4 = 3C^6H^4Cl^2 + 3HCl + Se^2Cl^2$$
$$3C^6H^4Cl^2 + 2SeCl^4 = 3C^6H^3Cl^3 + 3HCl + Se^2Cl^2$$

Si l'on veut se faire une idée de la proportion de sous-chlorure Se^2Cl^2 qui se dissout et distille avec une de ces benzines chlorées, je vais citer une analyse complète du produit (209°-212°) analysé tel qu'il a été obtenu avant d'être traité par l'eau :

Analyses :

I. Substance employée.....	0,200
CO^2.....	0,1695
H^2O.....	0,029
II. Substance employée.....	0,2225
AgCl.....	0,4409

(1) *Deutsche chem. Gesellsch.*, 1877, p. 270; *Liebig's Annalen Chem.*, t. CXIII, p. 234; *Bulletin de la Société chimique*, t. XXVIII, p. 392.

III. Substance employée	0,1010
SeO^4Ba''	0,091

ce qui fait en centièmes :

	I.	II.	III.	Théorie pour $(C^6H^3Cl^3)^2Se^2Cl^2$.
C.....	23,14	»	»	24,31
H....	1,61	»	»	1,01
Cl...	»	48,94	»	47,97
Se....	»	»	25,31	26,68

Cette analyse ne serait pas satisfaisante s'il s'agissait d'un produit chimique défini, mais elle suffit pour montrer dans quelles proportions le sous-chlorure de sélénium se mêle à la benzine trichlorée.

D'ailleurs, les densités de vapeur prises dans l'air et dans l'hydrogène, à la température de 310° d'ébullition de la diphényle-amine, par la méthode de V. Meyer, viennent encore confirmer la formule que je propose, comme je vais le faire voir.

Densité de vapeur prise dans l'air :

P	$0^{gr},1010$
H.....	766^{mm}
t.....	20°
$1+\alpha t$.....	1,0734
h	17,4
V.....	$13^{cc},25$

On trouve, en effectuant les calculs :

$$D_v^H = 6,44.$$

Densités prises dans l'hydrogène :

I.	P.....	$0^{gr},0354$
	H	756^{mm}
	t.....	20°
	$1+\alpha t$.....	1,0734
	h.....	17,4
	V.....	7^{cc}

II.	P	$0^{gr},06211$
	H	760^{mm}
	t	21°
	$1+\alpha t$	1,07707
	h	18,5
	V	12,7

On trouve, dans ce cas :

I.	D_v^{II}	4,440
II.	D_v^{II}	4,143

Cherchons maintenant à interpréter ces résultats. Ils vont donner une preuve de plus de ce fait que le corps en question est bien un mélange et non une combinaison.

Ces densités correspondent à 2 volumes; mais si, comme je l'ai supposé, le composé $(C^6H^3Cl^3)^2Se^2Cl^2$ est un mélange et non une combinaison, il correspond à 6 volumes, car

	Volumes.
$2(C^6H^3Cl^3)$	4
Se^2Cl^2	2
Total	6

La densité théorique pour $(C^6H^3Cl^3)^2Se^2Cl^2$, qui serait

D..... 20,555

si elle correspondait à 2 volumes, doit donc être divisée par 3 ; elle devient

D..... 6,85

La densité trouvée est

D..... 6,44

Pour les densités trouvées dans l'hydrogène, on peut

supposer, d'après le sélénium déposé dans l'ampoule, qu'à la température de 310° le chlorure Se^2Cl^2 a été décomposé en sélénium déposé et en chlore, qui s'est uni sans condensation à l'hydrogène.

Le mélange formé dans l'appareil est

$$2[C^6H^3Cl^3] + 2HCl.$$

L'hydrogène était dans l'appareil; donc le reste du produit est

$$[2(C^6H^3Cl^3) + Cl^2],$$

qui correspond à 6 volumes.

Au poids du produit sélénié introduit correspond le poids plus petit du résidu ci-dessus; la densité calculée qu'on doit trouver doit être réduite, dans le rapport des poids atomiques, de

$$[(C^6H^3Cl^3)^2 + Cl^2] \quad \text{à} \quad [(C^6H^3Cl^3)^2 + Se^2Cl^2].$$

Ce rapport est 0,696.

La densité calculée est alors

D..... 4,76

Les densités trouvées sont

D_1..... 4,44
D_2..... 4,15

Ces densités viennent donc encore à l'appui de la formule que je propose pour indiquer, au moins en gros, comment les choses se passent.

La propriété du tétrachlorure de sélénium de donner des chlorures avec un carbure aromatique m'a donné l'idée de voir s'il agirait de même sur un carbure de la série grasse, sans d'ailleurs avoir d'autre pensée que de noter la réaction si elle avait lieu, pour ne pas m'éloigner du sujet que je poursuis ici.

La question peut en effet devenir assez compliquée, si l'on se rappelle l'action du chlorure rouge de soufre SCl^2, ou mieux S^2Cl^4, sur l'amylène.

Guthrie [1], ayant fait réagir l'éthylène et l'amylène sur le chlorure rouge, a vu se produire les corps $C^2H^4SCl^2$ et $C^5H^{10}SCl^2$.

Or le bichlorure S^2Cl^4 peut être considéré comme un mélange de S^2Cl^2 et de SCl^4, composé dont l'existence est douteuse, mais pourtant vraisemblable, au moins à l'état de mélange avec le sous-chlorure, à cause de la formation du chlorure de thionyle et de l'acide sulfureux dans nombre de cas.

Par conséquent, en faisant réagir le tétrachlorure de sélénium sur l'amylène ou le caprylène, on doit s'attendre à ce que le tétrachlorure perde du chlore pour donner des dérivés chlorés, et ensuite agisse comme un mélange de Se^2Cl^2 et de $SeCl^4$, c'est-à-dire comme Se^2Cl^4, et donne des dérivés analogues à ceux obtenus avec S^2Cl^4.

Voici les faits que j'ai observés :

L'amylène, additionné de tétrachlorure de sélénium, réagit violemment et se met à bouillir jusqu'à ce que la quantité de chlorure ajoutée par petites portions soit dans les proportions suivantes :

	Parties.
Amylène	2
Chlorure	3

La réaction ne paraît pas continuer par l'addition d'une nouvelle quantité de chlorure.

On reprend le tout par l'eau, on sèche le produit sur le chlorure de calcium, et l'on décante l'huile, plus dense que l'eau, qui s'est formée.

On distille : le thermomètre s'élève de 110° à 185°.

---

[1] *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXXI, p. 108, et t. XLV, nouvelle série.

Le liquide qui passe avant 150° contient du chlore et pas de sélénium. Il passe une notable portion du produit de 140° à 150°.

C'est du chlorure d'amylène.

Le produit qui passe de 143° à 148°, analysé, a donné les résultats suivants :

Substance employée	0,0862
AgCl	0,1778

ou, en centièmes :

	Trouvé.	Théorie pour $C^5H^{10}Cl^2$.
Cl	50,94	50,35

Le chlorure d'amylène (1) est considéré comme distillant à (141°-147°).

Le caprylène, additionné de tétrachlorure de sélénium, donne une réaction presque aussi vive que l'amylène; mais les produits obtenus, lavés à l'eau et distillés de 120° à 190°, contiennent encore du sélénium.

Enfin, l'acide acétique et le chlorure d'acétyle, légèrement chauffés, réagissent aussi sur le chlorure de sélénium.

Cette propriété chlorurante ne lui est pas particulière. D'autres chlorures sont susceptibles, comme lui, d'abandonner une partie de leurs atomes de chlore qui réagissent sur les substances organiques.

II. — *Action du tétrachlorure de sélénium sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium.*

Si, au mélange de chlorure de sélénium et de benzine, on ajoute du chlorure d'aluminium, on obtient des produits séléniés définis.

---

(1) Guthrie, *Ann. der Chem. und Pharm.*

Dans un ballon, muni d'un réfrigérant ascendant, on mêle la benzine au chlorure et l'on jette, par petites portions, le chlorure d'aluminium, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique, c'est-à-dire quand le flacon laveur qui reçoit les vapeurs qui se dégagent n'augmente plus de poids.

Les proportions employées étaient :

$SeCl^4$	100 gr ou 1 molécule de $SeCl^4$
C^6H^6	273 ou 8 molécules de C^6H^6 environ
Al^2Cl^6	60

La quantité d'acide chlorhydrique dégagé a été trouvée de 60gr.

La quantité théorique pour le remplacement des 4 atomes de chlore de $SeCl^4$ par 4 groupes phényles aurait exigé un dégagement d'acide = 66gr.

Mais on comprend cette faible différence en pensant que, chaque fois qu'on débouche le ballon pour y introduire le chlorure d'aluminium, un peu d'acide chlorhydrique échappe.

Il faut avoir soin d'éviter une trop grande élévation de température et ajouter lentement le composé aluminique, qui détermine une vive réaction.

Dans une expérience, qui a été la meilleure, la température extérieure du ballon était de 20° au commencement et de 25° à la fin; la température intérieure était de 22° au commencement et de 27° à la fin; de plus, la durée de l'expérience a été d'environ soixante heures.

Lorsque la réaction est terminée, on jette le contenu du ballon dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, on sépare l'huile brune obtenue de la couche aqueuse et du sélénium précipité provenant du tétrachlorure qui n'a pas agi (en général, la quantité de sélénium précipité

est insignifiante), puis on sèche cette huile sur le chlorure de calcium, en laissant le récipient qui la contient dans une cloche contenant de l'acide sulfurique et dans laquelle on fait le vide.

Cette dernière précaution n'est pas indispensable.

Puis, enfin, le liquide ainsi séché est soumis à la distillation.

On commence par distiller sous pression normale, pour chasser la benzine et les produits chlorés qui passent sans décomposition; mais, vers 160°, on voit apparaître des vapeurs.

On continue l'opération sous pression réduite. La pression étant d'environ 50^{mm} à 60^{mm} de mercure, on recueille d'abord une huile rouge qui ne distille pas à point fixe, puis une huile jaune d'or, de 220° à 230°; enfin une huile rouge, de 240° à 250°.

Cette dernière laisse déposer des cristaux très nets au bout de quelque temps, mais en très faible quantité.

Après plusieurs distillations fractionnées, les produits obtenus sont :

1° Un liquide incolore chloré, non sélénié, passant de 131° à 133° : c'est le chlorure de phényle;

2° Une huile jaune passant de 227° à 228°, sous une pression de quelques millimètres.

C'est le séléniure de phényle

$$\begin{array}{c} C^6H^5 \\ | \\ Se \\ | \\ C^6H^5 \end{array}$$

Analyses.

I.	Substance employée	0,1396
	CO^2	0,3178
	H^2O	0,0585

II.	Substance employée.....	0,1416
	CO^2.....	0,3156
	H^2O.....	0,0601
III.	Substance employée.....	0,1226
	Se.....	0,04025
IV.	Substance employée.....	0,1226
	Se.....	0,1404

ou, en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	Théorie pour $Se(C^6H^5)^2$.
C.....	62,31	61,20	»	»	61,77
H.....	4,64	4,34	»	»	4,29
Se.....	»	»	32,93	33,13	33,97

Le séléniure de phényle a pour densité D = 1,450 à la température de 19°,6.

L'acide azotique froid l'attaque et le dissout. Il est soluble dans la benzine, l'alcool, l'acide acétique, insoluble dans l'eau.

Si on l'attaque par l'acide nitrique et qu'on évapore au bain-marie, on obtient un sirop épais, limpide, jaune pâle, qui ne cristallise pas par refroidissement.

Si on le traite par le même acide en tube scellé, à 170°-180°, pendant quelques minutes, on trouve qu'une partie seulement a été attaquée : il reste du séléniure de phényle inaltéré; mais, si l'on maintient cette température pendant une heure, tout le séléniure disparaît.

Le liquide limpide, décanté, précipite par l'eau. On le filtre. Il reste une masse jaune clair solide sur le coton de verre placé au fond de l'entonnoir.

Cette masse, dissoute dans l'alcool, y cristallise par évaporation. Elle se présente alors sous l'aspect de l'acide picrique.

J'ai reconnu qu'elle contenait du sélénium et de l'azote.

Si on la chauffe dans un courant d'oxygène, elle donne des détonations en jetant des lueurs vives. C'est un produit oxydé et nitré du séléniure de phényle.

Enfin, si l'on chauffe le séléniure de phényle avec l'acide azotique à 220°-230°, en tube scellé, la molécule est complètement brûlée; on peut déceler l'anhydride sélénieux dans la liqueur et y doser le sélénium par les moyens ordinaires.

Si l'on dissout le séléniure de phényle dans l'acide acétique et qu'on ajoute par petites portions le permanganate de potasse, celui-ci se décolore; le liquide neutralisé par la potasse et repris par l'éther ne lui a rien abandonné, si ce n'est de l'acétate de potasse. La molécule a donc été brûlée par le permanganate.

J'ai essayé si, en mêlant le séléniure à de l'eau, de manière à former une émulsion, et en le traitant ainsi par le permanganate, je serais plus heureux.

Mais la solution éthérée ne m'a pas plus qu'avant donné de produit sélénié d'oxydation.

J'espérais obtenir une sélénione par ce moyen, car Otto [1] a montré que le permanganate transforme les sulfures en sulfones

$$(C^6H^5)^2S + O^2 = (C^6H^5)^2SO^2;$$

avec l'éther d'un thiophénol il a, de même, obtenu une sulfone

$$C^6H^5SC^2H^5 + O^2 = C^2H^5SO^2C^6H^5.$$

L'acide nitrique fumant, mêlé à l'acide sulfurique, attaque violemment le séléniure de phényle. Si l'on a mis assez d'acide sulfurique, la liqueur reste limpide après l'attaque, qui se fait à froid.

L'eau précipite une masse d'un jaune rougeâtre qui,

---

[1] *B.*, XIII, 1275.

recueillie et dissoute dans l'alcool, n'a pas donné de produit cristallisé.

Je n'ai donc pas réussi à produire une sélénione par oxydation directe du séléniure de phényle.

Je crois que, pour obtenir la sélénione $SeO^2(C^6H^5)^2$, la méthode qu'on devra employer est celle qui consistera à traiter la dichlorhydrine de l'acide sélénique par la benzine en présence du chlorure d'aluminium.

Je suis d'autant plus fondé à émettre cette opinion, que j'ai obtenu, comme on le verra plus loin, la diphénylesélénine en partant de la dichlorhydrine de l'acide sélénieux. Mais il faudrait d'abord obtenir facilement la dichlorhydrine de l'acide sélénique qui n'a pas été décrite, et qui ne se forme pas par l'oxydation de la dichlorhydrine de l'acide sélénieux par l'acide nitrique, ainsi que je l'ai expérimenté.

J'exposerai, dans la suite, les résultats que j'ai obtenus avec le brome en présence de l'eau, et avec l'eau oxygénée, mêlée d'acide chlorhydrique.

3° Une huile rouge qui distille à 245°-250°, sous la même pression que la précédente.

C'est un produit chloré et sélénié correspondant à la formule

$$Se^2(C^6H^5)^3C^6H^4Cl.$$

Sa densité est $D = 1,550$ à 19°,6.

Le brome le transforme en un produit solide ; il est attaqué vivement par l'acide nitrique.

Je reviendrai sur la formule de ce composé.

Analyses.

I.	Substance employée.....	0,1268
	CO^2.....	0,2540
	H^2O.....	0,0435

II.	Substance employée.....	0,1280
	CO^2.....	0,2686
	H^2O.....	0,0468
III.	Substance employée.....	0,1040
	AgCl.....	0,02610
IV.	Substance employée.....	0,1120
	Se.....	0,0357

	I.	II.	III.	IV.	Théorie pour $Se^2(C^6H^5)^3C^6H^4Cl$.
C.....	57,40	56,611	»	»	57,44
H.....	4,09	3,76	»	»	3,79
Cl.....	»	»	6,21	»	7,09
Se.....	»	»	»	31,87	31,56

4° L'huile rouge précédente laisse, comme je l'ai dit, déposer une faible quantité de cristaux jaunes, opaques, d'une odeur forte.

On les purifie en les dissolvant et les faisant cristalliser plusieurs fois dans l'alcool, après les avoir séparés de l'huile qui les imprégnait, en les exprimant fortement dans du papier.

Ces cristaux, soit qu'on les ait obtenus par simple cristallisation dans le liquide chloré, qui se forme en même temps qu'eux, soit qu'on les ait purifiés par des cristallisations dans l'alcool, se présentent toujours sous la forme de prismes d'un jaune d'or, longs et portant des facettes à leurs extrémités et sur leurs arêtes latérales.

Examinés au microscope polarisant, ils s'éteignent parallèlement à l'arête du prisme.

Le manque de netteté des bords des arêtes ne m'a pas permis d'en déterminer les angles.

Ce nouveau corps est le sélénhydrate de phényle ou sélénophénol

$$\begin{array}{c} C^6H^5 \\ | \\ Se. \\ | \\ H \end{array}$$

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, fusible à 60° en un liquide rouge.

Sa solution alcoolique précipite :

L'azotate mercurique en blanc ;

Le nitrate d'argent en jaune verdâtre.

Quoique insoluble dans l'eau, il est attaqué par le nitrate de mercure, en solution aqueuse, à la température de 60°.

Ces propriétés rappellent celles des thiophénols dont les sels des métaux lourds sont insolubles.

Analyse du sel d'argent.

Substance employée.....	0,0509
AgCl.....	0,02755

ou, en centièmes :

		Théorie pour C^6H^5SeAg.
Ag.....	40,75	40,92

Analyse du sélénophénol.

I.	Substance employée.....	0,151
	CO^2.....	0,2561
	H^2O.....	0,0454
II.	Substance employée.....	0,0784
	CO^2.....	0,132
	H^2O.....	0,0244
III.	Substance employée.....	0,1346
	Se.....	0,06795

ou, en centièmes :

	I.	II.	III.	Théorie pour C^6H^5SeH.
C.....	46,29	46,31	»	45,86
H.....	3,33	3,46	»	3,81
Se.....	»	»	50,48	50,31

Ce léger excès de carbone tient à la présence d'une trace de l'huile rouge dans laquelle le sélénophénol a cristallisé et dont il est difficile de le séparer complètement.

Nous venons d'étudier les composés séléniés qui prennent naissance dans la réaction du tétrachlorure de sélénium sur la benzine, en arrêtant la distillation à 250°, parce qu'à cette température la matière qui reste au fond du ballon paraît se décomposer.

Le résidu est une masse gommeuse, dure, noire, insoluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la potasse, mais soluble en partie, à froid, dans le sulfure de carbone, qui la laisse déposer dans l'état où il l'a dissoute.

J'ai essayé de la distiller dans un courant de vapeur d'eau.

Elle a abandonné à la vapeur une petite quantité d'une huile jaune et a laissé un résidu noir, cassant, renfermant du carbone et du sélénium, et pesant 14^{gr}, pour une quantité de 100^{gr} de tétrachlorure employée dans la synthèse.

En résumé, l'action de la benzine sur le tétrachlorure de sélénium, en présence du chlorure d'aluminium, peut être représentée par les formules suivantes :

$$2\,C^6H^6 + SeCl^4 = Se(C^6H^5)^2 + 2\,HCl + Cl^2$$

et

$$C^6H^6 + Cl^2 = C^6H^5Cl + HCl.$$

La formation du sélénophénol se comprend de même

$$C^6H^6 + SeCl^4 = C^6H^5SeH + 2\,Cl^2.$$

On peut donc admettre que c'est à cause de sa disposition à perdre une partie de ces atomes de chlore, pour donner du chlorure de phényle, que le sélénium donne des produits aromatiques séléniés qui ne correspondent

pas au tétrachlorure de sélénium, dans lequel les quatre atomes de chlore seraient remplacés par quatre groupes phényles.

Cette disposition du chlorure de sélénium $SeCl^4$ à se transformer en sous-chlorure et en chlorure libre, en présence des carbures, m'a donné la pensée de voir s'il ne subirait pas une semblable décomposition par l'action de la chaleur.

Après quelques essais entrepris dans cette direction, j'ai pris la densité de vapeur du tétrachlorure de sélénium, à 360°, dans une atmosphère d'azote, par la méthode de Victor Meyer.

La densité calculée, pour 2 volumes, serait 7,67; pour 4 volumes, elle serait 3,84.

Résultats.

I.		II.	
P	0,0826	P	0,0716
H	745^{mm}	H	$757^{mm},5$
h	$11^{mm},4$	h	$13^{mm},1$
$H - h$	$733^{mm},6$	$H - h$	$744^{mm},4$
t^c	13°,4	t^c	15°,5
$1 + \alpha t$	1,049178	$1 + \alpha t$	1,057
v	18^{cc}	v	$15^{cc},7$

Ce qui donne, pour les densités de vapeur correspondantes,

D_1 3,86
D_2 3,81

Il faut donc que l'on ait

$$\underbrace{2\,SeCl^4}_{4\text{ vol.}} = \underbrace{Se^2Cl^2}_{2\text{ vol.}} + \underbrace{3\,Cl^2}_{6\text{ vol.}}$$

ou

$$\underbrace{SeCl^4}_{2\text{ vol.}} = \underbrace{SeCl^2}_{2\text{ vol.}} + \underbrace{Cl^2}_{2\text{ vol.}}.$$

Mais comme je n'ai pas pu obtenir $SeCl^2$ par combinaison directe de Se^2Cl^2 et de $SeCl^4$ en tube scellé, et qu'il n'a pas été décrit, je pense que la première équation est la seule conforme aux faits.

Voici les nombres les plus différents que j'aie trouvés pour la densité de vapeur du corps Se^2Cl^2.

On a, en effet,

I.		II.	
P	0,1056	P	0,0711
H	756^{mm}	H	755^{mm}
h	$16^{mm},3$	h	$16^{mm},3$
$H - h$	739,7	$H - h$	$738^{mm},7$
$t°$	18°,6	$t°$	18°,5
$1 + \alpha t$	1,069	$1 + \alpha t$	1,069
v	$11^{cc},6$	v	$7^{cc},4$

Ce qui donne :

D_1	7,74
D_2	8,19

La densité théorique est 7,95.

J'ai pris aussi la densité du corps liquide restant dans le tube scellé, où j'avais mélangé les deux chlorures Se^2Cl^2 et $SeCl^4$; ce liquide est bien du sous-chlorure inaltéré, car sa densité de vapeur est 8,13. On a, en effet, trouvé, en opérant à la même température que pour le précédent et dans les mêmes conditions,

P	$0^{gr},0568$
H	759^{mm}
h	19,7
$H - h$	739,3
$t°$	22°
$1 + \alpha t$	1,08074
v	$6^{cc},00$

Ce qui donne :

D..... 8,13

MM. Evans et Ramsay ont publié, il y a six ans, un travail (1) sur les densités de vapeur des chlorures de sélénium.

Dans cette étude, qui contient beaucoup de déterminations faites avec un grand soin, ces chimistes arrivent à des conclusions très différentes des miennes. Suivant eux, le chlorure $SeCl^4$ se dissocie en sélénium et en chlore libres. Ils se fondent sur ce fait que le sous-chlorure Se^2Cl^2 n'est pas stable à des températures élevées; mais je crois pouvoir maintenir ce que j'ai dit plus haut, en y ajoutant le récit de deux expériences qui viennent confirmer mes hypothèses :

1° J'ai plongé dans un bain d'huile, chauffé préalablement à 300°, un tube à essai long et recourbé contenant du chlorure $SeCl^4$.

Tout ce chlorure a été volatilisé dans la partie froide recourbée du tube. S'il s'était formé du sélénium et du chlore, le chlore se serait dégagé; le sélénium, qui ne bout qu'à 665° d'après les déterminations de M. L. Troost (2), serait resté au fond du tube. Or, *il n'y a pas eu de sélénium* déposé. Si, au contraire, il se forme un sous-chlorure volatil et du chlore, ces deux produits peuvent se recombiner dans les parties froides, et c'est ce que montre l'expérience.

2° En recommençant la même expérience avec le chlorure Se^2Cl^2, on recueille par distillation *la majeure partie* du sous-chlorure inaltéré, ce qui prouve que l'action

(1) *Transactions of chemical Society*, t. LV, p. 63.

(2) *Comptes rendus*, t. XCIV, p. 1508, et *Encyclopédie chimique*, t. I, p. 486.

de la chaleur ne le décompose pas totalement en sélénium et en chlore, comme le prétendent MM. Evans et Ramsay.

Pour étudier le séléniure de phényle, qui est de beaucoup le produit le plus abondant de la réaction, j'ai fait agir sur lui l'eau de brome et le brome en excès.

J'ai déterminé sa densité de vapeur et son action sur quelques éthers simples.

Enfin, j'ai examiné l'action de l'eau oxygénée additionnée d'acide chlorhydrique.

Action de l'eau bromurée sur le séléniure de phényle.

Agité avec l'eau de brome, il donne un produit rouge.

On s'aperçoit que la réaction est terminée lorsque :

1° Une goutte de brome versée dans le liquide chaud donne naissance à des vapeurs rouges intenses ;

2° Quand, la liqueur une fois refroidie, l'eau conserve une couleur jaune ;

3° Surtout quand le produit rouge obtenu, réuni au fond du vase en une masse fondue cristalline, est tout à fait solide par refroidissement.

Si l'on soumet le tout à l'ébullition, il se produit un corps d'un rouge jaunâtre plus ou moins bien cristallisé.

La masse cristalline lavée à l'eau devient de moins en moins rouge, et prend la couleur orangée.

Elle est soluble dans l'alcool, qu'elle colore en jaune, et on peut la purifier en la soumettant à des dissolutions et cristallisations répétées dans l'alcool, en ayant soin d'exprimer chaque fois les cristaux dans des doubles de papier, et de ne prendre que les parties qui se déposent les premières dans les cristallisations, les dernières étant toujours plus ou moins colorées et mélangées de substance huileuse ou amorphe.

Après la dernière cristallisation dans l'alcool, au lieu d'exprimer les cristaux, il est préférable de les recueillir sur un filtre et de les laisser sur une plaque poreuse pendant douze heures.

On ne les brise pas ainsi, et ils sont suffisamment secs.

Le produit ainsi purifié est incolore ; il se présente sous la forme de cristaux d'un vif éclat, onctueux au toucher, rappelant un peu l'aspect de l'acide borique cristallisé.

Ils se projettent suivant des hexagones aux contours assez nets pour permettre de mesurer les angles au microscope.

Examinés en lumière polarisée, ils s'éteignent parallèlement à une arête.

Les deux angles adjacents à cette arête sont égaux à 128°.

Les angles où aboutit la diagonale parallèle à cette arête sont égaux 104°30′.

Ils appartiennent donc, je pense, soit au système du prisme droit à base rhombique, soit à celui du prisme clinorhombique.

Ce corps fond à 112°.

Il contient du sélénium et du brome.

Ces cristaux chauffés en tube scellé, à 180°-190°, avec une solution de nitrate d'argent, dans l'acide nitrique, ne donnent autre chose qu'un composé blanc, cristallin, qui, traité par l'eau, s'y dissout : c'est du nitrate d'argent, sans trace de bromure d'argent.

Cette expérience prouve déjà que le brome n'est pas fixé au sélénium, mais qu'il doit se trouver dans les groupes aromatiques.

Une autre expérience donne la même conclusion.

On a chauffé ce produit avec de l'oxyde d'argent humide, en tube scellé, à 240°. Il n'y a pas eu de bromure d'argent formé.

De plus, l'eau ne décompose pas ce bromure, ni à froid,

ni à chaud, ce qui devrait avoir lieu si le bromure avait pour formule

$$\begin{array}{c} C^6H^5 \\ | \\ C^6H^5-Se-Br. \\ | \\ Br \end{array}$$

On peut objecter que, la synthèse de ce corps étant faite en présence de l'eau, il est naturel qu'il ne soit pas décomposé par elle; mais je ferai remarquer que cette eau, étant saturée de brome elle-même, peut ne pas détruire un bromure qu'elle altérerait si elle était pure.

Ces considérations et l'analyse élémentaire me paraissent lui assigner pour formule

$$Se(C^6H^4Br)^2$$

ou peut-être $SeC^6H^5C^6H^3Br^2$, formule moins probable.

Analyses.

I.	Substance employée.....	0,1132
	CO^2.....	0,1509
	H^2O.....	0,0252
II.	Substance employée.....	0,1226
	AgBr.....	0,1190
III.	Substance employée.....	0,0396
	SeO^4Ba''.....	0,0279

ou, en centièmes :

	I.	II.	III.	Théorie pour $Se(C^6H^4Br)^2$.
C.....	36,36	»	»	36,86
H.....	2,48	»	»	2,05
Br.....	»	40,94	»	40,96
Se.....	»	»	20,15	20,224

Si l'on fait réagir l'eau de brome sur le séléniure de

phényle très pur, le produit brut rouge qu'on obtient est presque le même que celui qu'on obtient en l'exprimant dans du papier et en le faisant cristalliser dans l'alcool.

Je l'ai analysé.

Analyses.

I.	Substance employée.....	0,12635
	CO^2.....	0,17325
	H^2O.....	0,0356
II.	Substance employée.....	0,0956
	AgBr.....	0,0846
III.	Substance employée.....	0,14463
	Se.....	0,0312

ou, en centièmes :

	I.	II.	III.
C.....	37,36	»	»
H.....	3,12	»	»
Br.....	»	37,72	»
Se.....	»	»	21,53

Ce produit contient un peu moins de brome que le précédent; c'est une huile renfermant du brome et du sélénium et peut-être de l'oxygène qui paraît lui donner sa coloration.

La formule de ce corps montre que le séléniure de phényle doit être représenté par la formule

$$\begin{array}{c} C^6H^5 \\ | \\ Se \\ | \\ C^6H^5 \end{array}$$

Mais celle du produit chloré qui se forme toujours en même temps que lui, et qui correspond exactement à une molécule de séléniure de phényle jointe à une molécule de séléniure de phényle monochloré, m'a donné l'idée qu'il faudrait peut-être doubler la formule du séléniure de

phényle, de telle sorte que le sélénium y serait tétratomique.

Dans ce cas, les formules seraient

$$\begin{array}{ccc} C^6H^5 & & C^6H^5 \\ | & & | \\ Se & = & Se \\ | & & | \\ C^6H^5 & & C^6H^5 \end{array}$$

pour le séléniure de phényle, et, pour le composé chloré,

$$\begin{array}{ccc} C^6H^5 & & C^6H^5 \\ | & & | \\ Se & = & Se \\ | & & | \\ C^6H^5 & & C^6H^4Cl \end{array}.$$

Une autre considération venait encore justifier cette hypothèse. Elle est tirée de l'action des iodures, bromures et chlorures de radicaux alcooliques ou aromatiques sur le séléniure de phényle.

On sait que M. Cahours (1) a réussi à combiner l'iodure de méthyle au sulfure de méthyle, et a obtenu le corps $S(CH^3)^3I$.

Il a pareillement obtenu le bromure $S(CH^3)^3Br$ et le chlorure $S(CH^3)^3Cl$.

Ces composés sont bien cristallisés et forment avec les chlorures d'or et de platine des sels bien définis.

Enfin, M. Cahours a obtenu une semblable combinaison, aromatique d'un côté et grasse de l'autre, en faisant réagir le bromure de benzyle sur le sulfure de méthyle $S(CH^3)^2C^7H^7Br$, et, ce qui se rapproche beaucoup plus de notre travail, il a réussi à obtenir la combinaison de l'iodure de méthyle avec le sulfure de benzyle.

Ces combinaisons prennent naissance en vertu de la propriété du soufre de pouvoir être tétratomique. Il a,

(1) *Ann. de Ch. et de Phys.*, 5e série, t. X, p. 16 et suiv.

dans le sulfure de benzyle, deux atomicités satisfaites : il peut donc fixer deux éléments monoatomiques ou un iodure quelconque.

Dans le séléniure de phényle, si le sélénium est diatomique, il semble qu'il devrait fixer, et avec plus de facilité que le soufre, un iodure gras ou aromatique en devenant tétratomique. Or, tous les essais que j'ai faits pour combiner le séléniure de phéuyle à des éthers semblables sont restés sans effet. J'ai essayé l'action du chlorure, du bromure, de l'iodure de phényle dans les produits aromatiques.

J'ai pris le bromure et l'iodure d'éthyle dans la série grasse. Je les ai mélangés au séléniure, en tube scellé, en variant les proportions relatives et en faisant osciller la température entre 100° et 200°.

J'ai de plus constaté que le sulfure de phényle ne se combine pas non plus au bromure d'éthyle, dans les mêmes conditions.

Le plus sérieux des arguments que je ferai valoir pour la mesure de la grandeur moléculaire du séléniure de phényle est la densité de vapeur, qui va nous donner, tout au moins approximativement, le poids moléculaire du composé que nous étudions.

Le séléniure de phényle a été obtenu et purifié par la distillation sous pression réduite ; mais, lorsqu'il est très pur, on peut le distiller dans un gaz inerte sans qu'il laisse de résidu appréciable. D'ailleurs, même sous pression réduite, ce résidu n'est jamais rigoureusement nul.

J'ai pensé qu'on pourrait tenter de prendre sa densité de vapeur dans l'appareil de Victor Meyer, dans une atmosphère d'azote.

Je ferai remarquer ici qu'alors même que notre détermination ne serait pas très exacte, elle nous donnera toujours une précieuse indication, puisque, si la formule du séléniure de phényle est

$$Se(C^6H^5)^2,$$

cette densité doit être

D 8,09

et que, si elle est

$$Se^2(C^6H^5)^4,$$

elle doit être

D 16,18

Voici le résultat des expériences :

I.	P	$0^{gr},16155$
	V	$17^{cc},2$
	H	744^{mm}
	t	$18^{\circ},5$
	$1+\alpha t$	1,06972
	h	$16^{mm},3$
	$H-h$	727,7

d'où

D 7,42

Il y a eu un peu de décomposition : on a retrouvé des traces de sélénium ou de matière brune séléniée dans l'ampoule.

II.	P	0,12530
	V	$12^{cc},7$
	H	750^{mm}
	t	$12^{\circ},7$
	$1+\alpha t$	1,04771
	h	11,1
	$H-h$	738,9

d'où

D 8,17

La décomposition du produit a été presque nulle dans cette expérience.

Ces densités ont été prises à 360°, dans la vapeur de mercure.

On opérait dans une atmosphère d'azote soigneusement desséché par un flacon laveur d'acide sulfurique et une colonne de ponce sulfurique de $0^m,80$ de long.

Le gaz était préparé par l'action de l'ammoniaque sur le cuivre, à froid, au contact de l'air.

D'après ces densités de vapeur, la formule du séléniure de phényle est

$$Se(C^6H^5)^2,$$

celle de son bromure

$$Se(C^6H^4Br)^2,$$

et celle du chlorure qui se forme en même temps que lui

$$Se(C^6H^5)^2 + SeC^6H^5\,C^6H^4Cl.$$

C'est donc un mélange de séléniure de phényle et de son chlorure. Ces deux corps étant liquides tous deux, solubles dans les mêmes dissolvants et solubles l'un dans l'autre, il n'y aurait que la distillation qui pourrait les séparer; mais, leur point d'ébullition étant très voisin, le chlorure entraîne toujours le séléniure de phényle avec lui et exactement dans les proportions de 1 molécule de l'un avec 1 molécule de l'autre.

Comme les séléniure et tellurure de méthyle se comportent comme le sulfure vis-à-vis des iodures alcooliques, je crois qu'il faut expliquer l'indifférence du séléniure de phényle à se combiner à ces éthers par ce fait, qu'il est fixé aux chaînes aromatiques, ce qui imprime à la combinaison un caractère bien différent de celui qu'elle a quand le métalloïde est soudé à des radicaux gras.

Une preuve de ce fait se trouve dans une expérience que j'ai faite, et qui m'a montré que le sulfure de phényle ne se combine pas non plus aux éthers gras dans les conditions où le sulfure de méthyle s'y serait combiné.

Action de l'eau oxygénée sur le séléniure de phényle.

L'eau oxygénée possède la propriété d'oxyder les corps de la série aromatique.

M. Martinon [1] a montré qu'elle transforme le phénol en acide pyrocatéchique, en hydroquinone et même en quinone.

M. Hanriot [2] a mis en lumière le rôle oxydant de l'eau oxygénée dans la série aromatique. En la faisant bouillir avec de la benzine et de l'acide sulfurique, il a transformé la benzine en phénol, puis le phénol en pyrocatéchine et peut-être en pyrogallol.

Mais M. Hanriot a remarqué que ces réactions ne se passent pas si l'on remplace l'acide sulfurique par un autre acide. Il en conclut qu'il se forme d'abord de l'acide persulfurique, qui se dédouble, sous l'influence de la chaleur, en acide sulfurique et en oxygène qui se fixe sur la benzine.

J'ai mélangé le séléniure de phényle à de l'eau oxygénée à 10 ou 12 volumes, et l'action étant presque nulle à froid, j'ai chauffé d'abord au bain-marie, puis en tube scellé de 140° à 190°. J'ai remarqué que l'action de la chaleur ne favorisait pas la combinaison; j'ai pensé alors que l'agitation donnerait de meilleurs résultats, et, pour cela, j'ai fait passer un courant d'air rapide dans un mélange des deux liquides. Mais, comme l'eau oxygénée se décompose lorsqu'elle est traversée par un gaz inerte, je lui ai ajouté un acide minéral, l'acide chlorhydrique.

Au bout de douze heures, tout le séléniure de phényle a été transformé en un produit solide, blanc, cristallisé, fusible à 145° en un liquide ambré.

---

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. XIV, p. 155; 1885.

(2) *Ibid.*, t. XIV, p. 472; 1885.

L'acide chlorhydrique, en présence de l'eau oxygénée, a donné naissance à des produits oxygénés du chlore, qui, en réagissant sur le séléniure de phényle, l'ont oxydé et chloré à la fois.

Analyses.

I.	Substance employée	0,1155
	CO^2	0,2123
	H^2O	0,0375
II.	Substance employée	0,0875
	CO^2	0,1606
	H^2O	0,0312
III.	Substance employée	0,0838
	CO^2	0,1476
	H^2O	0,0299
IV.	Substance employée	0,081
	$AgCl$	0,0436
V.	Substance employée	0,1485
	Se	0,0406

ou en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	50,12	50,06	50,77	»	»
H	3,69	3,96	3,96	»	»
Cl	»	»	»	13,29	»
Se	»	»	»	»	27,33

	Théorie pour $SeC^6H^4OHC^6H^4Cl$.
C	50,72
H	3,17
Cl	12,48
Se	27,86

La formule brute de ce composé est $SeOC^6H^5C^6H^4Cl$.

Il est facile de voir que le chlore est fixé au radical aromatique, puisque l'eau n'altère pas le produit.

Il reste deux formules possibles.

La première ferait de ce corps une diphényle-sélénine monochlorée, en supposant l'oxygène fixé au sélénium. Ce serait

$$\begin{array}{l} C^6H^5 \\ | \\ Se = O \\ | \\ C^6H^4Cl \end{array}$$

La seconde supposerait l'oxygène fixé au radical phényle et ferait de ce corps un chlorure d'oxyséléniure de phényle. Ce serait

$$\begin{array}{l} C^6H^4OH \\ | \\ Se \\ | \\ C^6H^4Cl \end{array}$$

Il y a deux raisons conduisant à rejeter la première formule. En effet, j'ai obtenu la diphényle-sélénine monochlorée dans une réaction qui ne laisse pas de doute sur sa constitution. C'est un corps cristallisé, fusible à 94°, et attaquable à froid par l'acide nitrique. Le composé en question fond 50° plus haut et est inattaquable à froid par cet acide. De plus, la potasse, en solution aqueuse, dissout complètement ce corps sans le détruire. Je me suis assuré, en effet, qu'il ne se formait pas de sélénite alcalin dans cette réaction, en cherchant à déceler le sélénium par les réactifs ordinaires. La solution alcaline laisse déposer des cristaux.

Il y a donc un oxhydryle phénolique, et la potasse forme avec lui un sel

$$Se(C^6H^4OK)C^6H^4Cl.$$

J'ai voulu voir si le nouveau produit, traité par l'acide nitrique, ne donnerait pas d'acide picrique.

A l'ébullition, l'acide azotique le dissout en se colorant faiblement en un jaune très pâle. On sait que les solutions d'acide picrique sont plus colorées encore que l'acide lui-même.

De plus, les réactifs ordinaires de cet acide n'indiquent pas sa présence.

J'ai donc abandonné la solution nitrique au refroidissement. J'ai vu, au bout de quelques heures, se former, au sein de la liqueur, des cristaux en aiguilles d'un centimètre de longueur, parfaitement limpides et incolores.

Ils fondent à 188°.

J'ai voulu savoir s'ils renfermaient du sélénium. Pour cela, j'ai brûlé à l'air une de ces aiguilles en recueillant les gaz de la combustion dans une cloche mouillée, dans laquelle j'ai versé rapidement du nitrate d'argent.

Il s'est formé un précipité de séléniure d'argent, soluble dans l'acide nitrique froid. Enfin le corps, en brûlant, donnait une flamme bordée de bleu azur, preuve manifeste de la présence du sélénium.

Ce produit cristallise en prismes portant des pointements à leurs extrémités et des modifications parallèles à leurs arêtes latérales.

En lumière polarisée, ils s'éteignent parallèlement à leur longueur. Les arêtes sont toujours plus ou moins déchirées, et la disposition des cristaux ne se prête pas à la mesure des angles au microscope.

Au goniomètre ordinaire, on ne peut les déterminer à cause de la minceur extrême des faces de ces cristaux.

Essais divers.

1° J'ai essayé l'action du bromure liquide de sélénium de formule Se^2Br^2, qui se prépare facilement, sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium.

Bien que je n'aie pas étudié cette réaction aussi complètement que la précédente, j'ai tout lieu de penser qu'elle se passe d'une manière analogue.

J'ai fait réagir ensemble

Benzine.....	300 gr
Protobromure de sélénium..	60
Chlorure d'aluminium.....	30

En opérant comme il a été dit plus haut, j'ai obtenu des liquides passant à 217° et 252°, sous une pression de 62^{mm}, et à première distillation.

2° Le perbromure $SeBr^4$ réagit vivement à froid, comme le perchlorure; mais je ne pense pas qu'il y ait lieu de recommencer pour ces réactions l'étude que je viens de faire pour celle du tétrachlorure et qui a donné les premiers composés aromatiques séléniés ne contenant pas d'oxygène.

3° Enfin, en chauffant, pendant huit heures, un mélange de

Toluène.....	100 gr
$SeCl^4$.....	10
Al^2Cl^6.....	10

dans un bain de glycérine, à la température de 110°, et en reprenant par l'eau et distillant, on obtient des produits qui passent jusqu'à 330°.

Remarque. — Dans toutes ces réactions, il m'a toujours paru plus avantageux de jeter le chlorure d'aluminium dans le mélange du composé sélénié et de benzine que de mélanger les corps agissant dans un autre ordre.

J'ai essayé de jeter le chlorure de sélénium sur le mélange de benzine et de chlorure d'aluminium et de verser la benzine petit à petit sur les poudres mélangées des deux chlorures. Les résultats ont été moins satisfaisants que dans la méthode que j'ai exposée.

4° Le sélénium fondu et pulvérisé finement ne réagit pas sur la benzine comme le fait le soufre en présence du chlorure d'aluminium, dans les expériences de MM. Friedel et Crafts (1).

CHAPITRE II.

SYNTHÈSE DES COMPOSÉS AROMATIQUES SÉLÉNIÉS CONTENANT DE L'OXYGÈNE.

J'ai montré que les agents oxydants ne transforment pas, dans les conditions où j'ai opéré, le séléniure de phényle en sélénine ou en sélénione.

Les faibles rendements en séléno-phénol ne m'ont pas permis de chercher si l'oxydation de ce corps me donnerait de meilleurs résultats.

J'ai donc été conduit à partir des composés minéraux oxygénés du sélénium.

Presque tous les procédés indiqués pour obtenir les composés sulfinés supposent l'existence du thiophénol : je ne les décris donc pas ici.

La méthode la plus employée est celle qui consiste à réduire les chlorures des acides sulfonés $C^6H^5SO^2Cl$.

J'ai donc dû chercher une réaction qui ne soit pas encore indiquée par les auteurs qui ont obtenu les premiers acides sulfonés (2).

On sait que MM. Friedel et Crafts (3) ont réussi à faire l'hydrure de sulfophényle ou acide benzyle-sulfureux en

---

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. I, p. 530.

(2) Schiller et Otto, *Deutsche Chem. Gesellsch.*, 1876, p. 1637, et *Bull. Soc.*, t. XXVIII, p. 200. — Pauly et Otto, *D. Ch. G.*, 1877, p. 2184, et 1878, p. 2078, et *Bull. Soc. Ch.*, t. XXXII, p. 321. — Kalle, *Ann. der Ch. u. Pharm.*, t. CXIX, p. 153, et *Repert. de Ch. pure*, 1862, p. 143. — Otto et Ostrop, *Ann. der Ch. u. Ph.*, t. CXLI, p. 365, et *Ann. de Ch. et de Phys.*, 4e série., t. XI, p. 485.

(3) Friedel et Crafts, *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 1368.

faisant passer un courant de gaz sulfureux sur de la benzine additionnée de chlorure d'aluminium doucement chauffée.

Si l'on remplace le gaz sulfureux par l'anhydride sélénieux, les résultats sont loin d'être aussi satisfaisants, comme on le verra plus loin.

J'ai obtenu les premiers composés séléniés oxygénés en faisant réagir, sur un mélange de benzine et de dichlorhydrine de l'acide sélénieux, le chlorure d'aluminium par petites portions.

Dans ces circonstances, les atomes de chlore de la dichlorhydrine peuvent être remplacés par des groupes phényles.

J'ai aussi obtenu une sélénine, en partant de la dichlorhydrine de l'acide orthosélénique, par suite de l'action déshydratante du chlorure d'aluminium. Cette réaction fournit aussi le sélénophénol, de sorte qu'on a à la fois, dans la même préparation, des produits oxygénés et non oxygénés.

Enfin j'ai étudié l'action de l'eau oxygénée sur la diphényle-sélénine, en présence d'acide chlorhydrique, et celle de l'eau de brome.

Je terminerai en exposant quelques réactions et quelques propriétés de l'acide sélénieux.

Dichlorhydrine de l'acide sélénieux.

La préparation connue ([1]) qui consiste à faire passer les vapeurs de tétrachlorure de sélénium sur l'anhydride sélénieux légèrement chauffé se fait dans un tube coudé fermé aux deux extrémités.

L'une contient les deux corps réagissants superposés et

([1]) WEBER, *Ann. de Pogg.*, t. CXVIII, p. 615.

est chauffée directement, l'autre est refroidie; le liquide huileux obtenu s'y condense.

Ce procédé n'a qu'un inconvénient : c'est que l'opérateur, ne pouvant quitter l'appareil (puisqu'il doit chauffer tantôt assez fort pour volatiliser le tétrachlorure, tantôt doucement pour ne pas volatiliser l'anhydride sélénieux trop rapidement), ne peut obtenir qu'une assez faible quantité de produit à la fois.

L'expérience qui m'a permis d'obtenir le tétrachlorure cristallisé vers 200°, m'a montré que ce corps a déjà une grande tension de vapeur à cette température.

De plus, j'ai remarqué que, dans l'expérience qui donne le composé $SeOCl^2$ par le procédé Weber, il n'y avait pas d'inconvénient à laisser refluer les vapeurs sur le mélange du chlorure et de l'anhydride.

Ces deux faits montraient qu'on pouvait obtenir la dichlorhydrine en chauffant, en tube scellé, à 200° pendant quelques heures, un mélange, à molécules égales, de $SeCl^4$ et de SeO^2 dans un tube soigneusement desséché.

Le résultat a été très satisfaisant. Avec des corps bien purs, on obtient le rendement théorique à moins de $\frac{1}{2}$ pour 100 près.

On peut ainsi facilement préparer 300^{gr} ou 400^{gr} de dichlorhydrine en dix heures environ.

Je n'ai rien à ajouter à la préparation de la dichlorhydrine de l'acide orthosélénique

$$Se(OH)^2Cl^2.$$

On n'a qu'à se conformer exactement aux recommandations de M. Ditte (1).

---

(1) A. Ditte, *Ann. de Ch. et Phys.*, 5e série, t. X, p. 82.

Action de la dichlorhydrine de l'acide sélénieux sur la benzine.

L'expérience donnant des résultats différents suivant les proportions employées, je vais rendre compte des deux opérations les plus différentes, et grâce auxquelles j'ai pu séparer facilement les produits obtenus.

Dans une première synthèse, j'ai fait réagir 1 molécule de chlorure de sélényle sur 2 molécules de benzine; dans une seconde, j'ai mis en présence 1 molécule de ce chlorure avec une quantité quadruple de benzine.

Les produits, qui s'obtiennent presque seuls dans la première, ne se forment que d'une façon insignifiante dans la seconde, et, réciproquement, ceux qui prennent naissance dans la seconde étaient considérés comme des impuretés souillant les produits dans la première.

Lorsqu'on mélange 27^{gr} de $SeOCl^2$ avec 27^{gr} de C^6H^6, et qu'on ajoute, par petites portions, du chlorure Al^2Cl^6, à froid, on voit se dégager du gaz chlorhydrique et une vive effervescence se produire.

Si l'appareil est disposé de manière à recueillir l'acide chlorhydrique dégagé (il suffit d'adapter au ballon un réfrigérant ascendant débouchant dans un flacon contenant de la potasse ou de l'eau), on trouve qu'il s'est formé une quantité de HCl à peu près dans les proportions convenables pour que la réaction suivante se produise :

$$SeOCl^2 + 2\,C^6H^6 = SeO(C^6H^5)^2 + 2\,HCl.$$

On chauffe très légèrement après chaque addition de chlorure d'aluminium dont la quantité totale s'est élevée à 22^{gr}.

Lorsque l'opération paraît terminée, on jette le tout dans

une eau fortement chlorhydrique. Il se sépare deux couches.

Ici, la partie organique est la plus dense. Il n'y a pas de benzine surnageant la couche aqueuse. On décante le liquide lourd, de couleur brun rougeâtre, épais, contenant une faible proportion d'un corps solide de même couleur et de consistance molle.

Puis on distille sous une pression qui doit être plus faible que 10 centimètres de mercure; on recueille des liquides jaunes, distillant sans marquer aucun arrêt au thermomètre, puis un corps jaune cristallisé, soluble dans la benzine et décomposé, en partie, par l'alcool, en sélénium libre.

En le distillant plusieurs fois, on trouve qu'il passe presque en totalité, à 230°, sous 10^{cm} de mercure environ; mais on ne peut ainsi lui faire perdre sa couleur jaune, parce qu'elle lui est donnée par une huile qui s'est produite ici en très petite quantité, et qui distille à une température très voisine.

On arrive très facilement à le purifier en le comprimant à la presse, dans du papier, et en le faisant cristalliser dans l'alcool, qui l'altère d'autant moins qu'il est plus pur, et qui finit par l'abandonner sous forme de beaux cristaux prismatiques présentant l'aspect de paillettes brillantes incolores.

Ces paillettes ont la forme d'hexagones brisés, de sorte qu'il est rare de trouver des cristaux inaltérés.

Leur forme complète serait celle représentée *fig.* 1.

Les cristaux portent des facettes sur les arêtes de l'hexagone.

Ils s'éteignent, en lumière polarisée, parallèlement au côté (*bc*) de l'hexagone.

Mesure des angles (au microscope) :

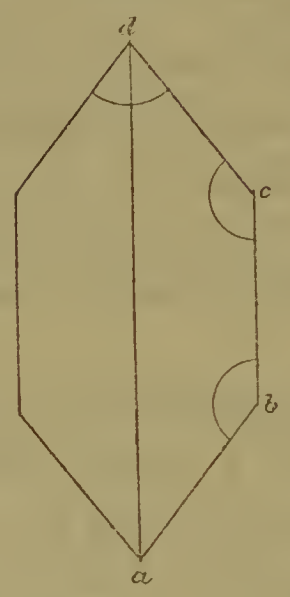
Angle en *c*..... 129

L'angle en *c* a la même valeur que l'angle en *b*.

Angle en *d*..... 102

Le plan (*ad*) est un plan de symétrie.

Fig. 1.



Ces cristaux appartiennent donc, je pense, au type orthorhombique ou clinorhombique.

Ils fondent à 94°.

L'acide nitrique froid attaque ce corps.

C'est la diphényle-sélénine monochlorée.

Analyses.

I.	Substance employée.....	0,140
	CO^2.....	0,256
	H^2O.....	0,0386
II.	Substance employée.....	0,1669
	AgCl.....	0,0933
III.	Substance employée.....	0,0554
	AgCl.....	0,0319
IV.	Substance employée.....	0,1215
	Se.....	0,03304

V. Substance employée.....	0,1321
Se.....	0,03557

ou en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	V.
C.....	50,00	»	»	»	»
H.....	3,07	»	»	»	»
Cl.....	»	13,81	13,76	»	»
Se.....	»	»	»	27,20	26,93

	Théorie pour $SeOC^6H^5C^6H^4Cl$.
C.....	50,40
H.....	3,15
Cl.....	13,46
Se.....	27,65

Si, après avoir obtenu ce produit, qui distille sous forme de vapeurs jaune clair, on pousse plus haut la température, le thermomètre monte jusqu'à 280°; mais on voit du sélénium se déposer dans le ballon en même temps que, vers 250°, passent quelques gouttes d'une huile rouge. Il est inutile de dépasser 240°.

Si l'on recommence la même expérience, mais en prenant, pour 1 molécule de chlorhydrine, 8 molécules de benzine, les résultats, comme je l'ai annoncé, sont différents.

On a pris

$SeOCl^2$.....	54 gr
C^6H^6.....	200
Al^2Cl^6.....	45

On a recueilli environ 18gr de gaz chlorhydrique. La

théorie en prévoit $23^{gr},8$ pour la formation du composé

$$(C^6H^5)^2SeO.$$

On traite le produit exactement comme le précédent. Pour le sécher, j'ai eu recours à un moyen qui m'a donné de bons résultats chaque fois que j'ai eu à déshydrater une huile organique.

Il consiste à l'agiter avec une assez grande quantité de chloroforme.

L'eau surnage, et la solution chloroformique du produit est décantée facilement. On chasse le chloroforme au bain-marie, et l'on obtient ainsi le corps suffisamment bien desséché.

Ce procédé doit être préféré au chlorure de calcium chaque fois qu'on n'a que peu de substance entre les mains ; car on ne perd rien, tandis que le chlorure de calcium retient toujours une notable portion de la substance qui le baigne.

Après avoir distillé deux fois les produits de cette réaction, on a obtenu deux liquides : l'un jaune, rappelant la couleur du séléniure de phényle, passant vers 230° ; l'autre rouge, vers 255°, sous une pression de 65 centimètres de mercure.

Ce dernier ne s'obtient qu'en très faible quantité, et il laisse déposer, à la longue, des cristaux jaunes, tout à fait semblables à ceux obtenus dans la première expérience.

L'huile jaune est celle qui souillait les cristaux dont j'ai parlé, et qui ont pour formule $SeOC^6H^5C^6H^4Cl$.

Sa densité, à 19°6, est

D..... 1,48

L'acide nitrique l'attaque vivement à froid. J'exposerai

ses propriétés, après avoir montré un autre mode de préparation.

Cette huile est la diphényle-sélénine

$$\begin{array}{c} C^6H^5 \\ | \\ Se = O. \\ | \\ C^6H^5 \end{array}$$

Analyses.

I.	Substance employée.....	0,16785
	CO^2.....	0,3584
	H^2O.....	0,0622
II.	Substance employée.....	0,1107
	Se.....	0,03467

ou en centièmes :

	I.	II.	Théorie pour $SeO(C^6H^5)^2$.
C.....	57,23	»	57,74
H.....	4,11	»	4,01
Se.....	»	31,32	31,67

La diphényle-sélénine est neutre au papier de tournesol.

J'ai essayé de la soumettre aux réactifs oxydants, que j'ai fait agir sur le séléniure de phényle.

Les résultats ont été approximativement les mêmes. L'acide nitrique fumant, mêlé à l'acide sulfurique, l'attaque en donnant un produit jaune pâle contenant de l'azote et du sélénium.

Le permanganate de potasse paraît la détruire complètement, même quand on opère assez doucement pour laisser une partie de la diphényle-sélénine inattaquée. Ce n'est donc pas non plus par l'oxydation de ce corps que la sélénione me semble devoir se produire.

L'hydrogénation de la sélénine devra donner des produits intéressants contenant des groupes oxhydryles; mais la faible quantité de ce composé ne m'a pas permis d'étudier cette réaction.

Action de la dichlorhydrine de l'acide orthosélénique sur la benzine.

La dichlorhydrine de l'acide orthosélénique a été décrite par M. A. Ditte [1], qui l'a obtenue en faisant passer le gaz chlorhydrique parfaitement sec sur l'anhydride sélénieux.

Ce liquide est d'un maniement difficile, à cause de sa facile dissociation.

Sa tension de dissociation est, en effet, à 30°, de 15^{mm}, et elle croît rapidement avec la température : à 100°, elle est de 664^{mm}.

Dans un mélange formé de

Benzine.....	150^{gr}
Dichlorhydrine $Se(OH)^2Cl^2$.....	30

on a jeté du chlorure d'aluminium chaque fois que l'action a paru se ralentir. La quantité de ce chlorure a été de 31^{gr}. Il s'est dégagé de l'acide chlorhydrique, $7^{gr},5$.

L'opération a été menée rapidement; elle n'a duré que trois quarts d'heure.

Dans une autre expérience, qui avait duré plusieurs heures, on avait recueilli 13^{gr} d'acide chlorhydrique, mais les rendements n'avaient pas été meilleurs.

Lorsque le chlorure d'aluminium ne paraît plus activer la réaction, qui doit se faire sans chauffer, excepté au

---

(1) A. Ditte, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. X, p. 82.

début, on jette le contenu du ballon dans lequel on a opéré dans l'eau, et l'on sépare la couche aqueuse comme dans ce genre de synthèse.

Le liquide rouge, qui est plus léger que l'eau, est mis à sécher sur le chlorure de calcium pendant dix à douze heures environ, puis est distillé, d'abord sous pression normale, puis dans le vide.

Les produits passent, entre 230° et 280°, sous 10^{cm} de mercure.

Le principal est une huile qui distille, à point fixe, à 230°.

Sa couleur jaune ambré, son odeur forte et désagréable rappellent la diphényle-sélénine.

Son point d'ébullition est d'ailleurs le même. Sa densité, prise à la même température, est aussi la même; elle est égale à 1,480.

Comme la diphényle-sélénine, elle est attaquée vivement, à froid, par l'acide nitrique.

Enfin son procédé de synthèse explique bien la possibilité de sa formation.

En effet, on peut supposer que la dichlorhydrine de l'acide orthosélénique donne d'abord l'hydrure de diphényle-sélénione

$$2\,C^6H^6 + Se(OH)^2Cl^2 = Se(OH)^2(C^6H^5)^2 + 2\,HCl,$$

et que l'hydrure de diphényle-sélénione se déshydrate ensuite sous l'influence du chlorure d'aluminium

$$Se(OH)^2(C^6H^5)^2 - H^2O = SeO(C^6H^5)^2.$$

On peut supposer aussi que la dichlorhydrine de l'acide orthosélénique soit déshydratée par le chlorure d'aluminium, en donnant la dichlorhydrine de l'acide sélénieux

$$Se(OH)^2Cl^2 - H^2O = SeOCl^2,$$

et que la dichlorhydrine $SeOCl^2$, réagissant sur la benzine, donne la réaction déjà décrite

$$SeOCl^2 + 2C^6H^6 = SeO(C^6H^5)^2 + 2HCl.$$

Ces déshydratations n'ont rien que de fort vraisemblable sous l'influence d'un agent déshydratant comme le chlorure d'aluminium.

D'ailleurs, l'analyse prouve qu'on a bien obtenu la diphényle-sélénine.

I.	Substance employée	0,15765
	CO^2	0,3381
	H^2O	0,05965
II.	Substance employée	0,2407
	CO^2	0,5072
	HO^2	0,0853
III.	Substance employée	0,1908
	Se	0,0610

ou en centièmes :

	I.	II.	III.	Théorie pour $SeO(C^6H^5)^2$.
C	58,10	57,52	»	57,74
H	4,19	3,93	»	4,01
Se	»	»	31,97	31,67

On obtient, en même temps, une huile rouge chlorée qui distille sans point fixe, mais qui laisse déposer des cristaux jaunes, fusibles à 60°, qui ne se forment jamais que d'une façon tout à fait accessoire.

Leur point de fusion, leur apparence, leur odeur, rappellent le sélénhydrate de phényle.

Comme lui, d'ailleurs, ce corps, en solution alcoolique, précipite en blanc, instantanément, les sels de mercure.

De plus, un dosage vient encore prouver cette identité.

Analyse.

Substance employée.....	0,0919
CO^2.....	0,156
H^2O.....	0,0297

ce qui fait en centièmes :

			Théorie pour $SeHC^6H^5$.
C.....	46,33		45,86
H.....	3,59		3,81
Se.....	50,88	(par différence)....	50,31

Il est d'ailleurs facile de se rendre compte de la production du sélénophénol dans ce cas.

Sous l'influence du chlorure d'aluminium, la dichlorhydrine de l'acide orthosélénique peut être transformée en tétrachlorure de sélénium par la réaction suivante :

$$3\left(\begin{array}{c} Cl \\ | \\ Se \\ | \\ Cl \end{array}\!\!\begin{array}{l} \diagup OH \\ \\ \diagdown OH \end{array}\right) + Al^2Cl^6 = Al^2(OH)^6 + 3(SeCl^4)\,;$$

et l'on a vu plus haut que le tétrachlorure $SeCl^4$ donne le sélénophénol ; on obtient, de plus, un peu de séléniure de phényle, qui est aussi un produit du chlorure $SeCl^4$ sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium. Cette équation n'est d'ailleurs pas incompatible avec la précédente, où j'admettais que $Se(OH)^2Cl^2$ perdait simplement les éléments de l'eau ; mais ce qui prouve que la première rend mieux compte de l'ensemble de la réaction, c'est que le rendement en diphényle-sélénine est beaucoup plus considérable qu'en sélénophénol et qu'en séléniure de phényle.

Pour étudier la diphényle-sélénine, je l'ai soumise à

l'action de l'eau de brome et à celle de l'eau oxygénée, dans les mêmes conditions que pour le séléniure de phényle.

Action de l'eau de brome sur la diphényle-sélénine.

Si l'on fait réagir l'eau de brome et le brome sur la diphényle-sélénine, exactement dans les mêmes conditions que sur le séléniure de phényle, la même substitution a lieu.

On obtient la diphényle-sélénine bibromée comme on avait obtenu le séléniure de phényle bibromé.

La réaction est la suivante :

$$SeO(C^6H^5)^2 + 2Br^2 = SeO(C^6H^4Br)^2 + 2HBr.$$

La formule $SeO(C^6H^4Br)^2$ semble indiquer que le produit est symétrique. C'est, en effet, fort probable, mais il peut être aussi dissymétrique et s'écrire

$$SeO(C^6H^3Br^2)C^6H^5.$$

Le produit obtenu est blanc, cristallisé en prismes brillants, soluble dans l'alcool, attaquable à froid par l'acide nitrique.

Il fond à 120°; le séléniure de phényle bibromé fondait à 112°.

Analyses.

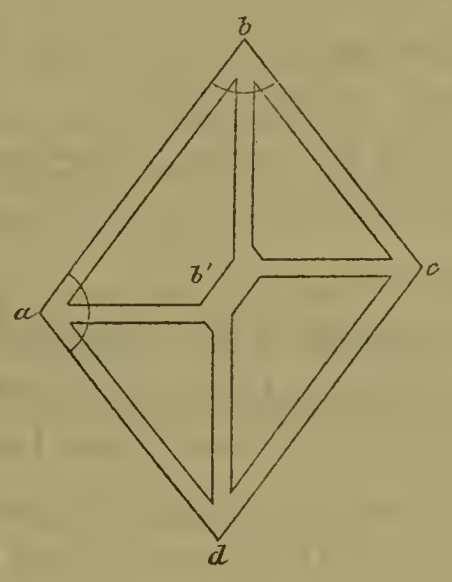
I.	Substance employée	0,0934
	CO^2	0,1207
	H^2O	0,0205
II.	Substance employée	0,0938
	AgBr	0,08525
III.	Substance employée	0,99535
	Se	0,01840

ou en centièmes :

	I.	II.	III.	Théorie pour $SeO(C^6H^4Br)^2$.
C.....	35,14	»	»	35,38
H.....	2,43	»	»	1,96
Br.....	»	38,83	»	39,31
Se.....	»	»	19,29	19,41

La diphényle-sélénine bibromée cristallise sous la forme de rhombes surmontés d'un pointement terminé par une

Fig. 2.



facette rhombe, avec des modifications sur les arêtes du rhombe et sur les arêtes qui aboutissent à la facette supérieure terminale.

Vus en lumière polarisée, ces cristaux éteignent la lumière parallèlement à la direction bb'.

Mesure des angles (au microscope):

Angle en b.....	72°
Angle en a.....	108°

La diphényle-sélénine bibromée appartient donc au type orthorhombique ou clinorhombique, plutôt même, je crois, au type orthorhombique.

Action de l'eau oxygénée sur la diphényle-sélénine.

J'ai fait réagir sur la diphényle-sélénine l'eau oxygénée additionnée d'acide chlorhydrique et continuellement agitée par un courant d'air.

Le dispositif était le suivant :

Une éprouvette à pied était munie d'un bouchon à deux trous. Dans l'un passait un long tube de verre ouvert aux deux bouts, une extrémité plongeant au fond de l'éprouvette, l'autre débouchant à l'air.

Dans l'autre trou passait un tube de dégagement communiquant avec une trompe à eau.

En faisant marcher la trompe, l'air passe dans le premier tube, traverse le liquide placé dans l'éprouvette et sort par l'autre ouverture.

Dans ce cas, le mélange d'eau oxygénée et d'acide chlorhydrique agit simplement comme chlorurant.

Il se forme une diphényle-sélénine bichlorée.

C'est un corps blanc, cristallisé, inattaquable à froid par l'acide nitrique, soluble dans l'alcool bouillant, fusible à 159°.

Sa formule de constitution est

$$\begin{array}{c} C^6H^5Cl \\ | \\ Se = O \\ | \\ C^6H^5Cl \end{array} \quad \text{ou} \quad \begin{array}{c} C^6H^5 \\ | \\ Se = O \\ | \\ C^6H^3Cl^2. \end{array}$$

La première est la plus vraisemblable.

Analyses.

I. Substance employée	0,122
CO^2	0,208
H^2O	0,0408

II. Substance employée..... 0,0902
AgCl..... 0,0811

III. Substance employée..... 0,0838
Se..... 0,02029

ou en centièmes :

	I.	II.	III.	Théorie pour $SeO(C^6H^4Cl)^2$.
C.....	45,37	»	»	45,28
H.....	3,36	»	»	2,51
Cl.....	»	22,05	»	22,32
Se.....	»	»	24,21	24,84

Ici s'arrête, à proprement parler, la description des composés sélénié aromatiques que j'ai obtenus; mais je désire signaler quelques réactions qui ne m'ont pas encore donné des résultats définitifs.

Je crois qu'il y aura quelque intérêt à les reprendre.

Elles sont importantes, car ce sont elles qui donnent facilement, avec les composés sulfurés, les produits aromatiques oxygénés.

Je veux parler de l'action de l'anhydride sélénieux sur la benzine et de celle de l'acide sélénique.

1° L'anhydride sélénieux, mis à bouillir avec de la benzine insuffisamment desséchée, donne un corps fusible qui cristallise par refroidissement : c'est l'hydrate SeO^3H^2; je me suis assuré que ce corps ne contenait pas de carbone.

Avec de la benzine soigneusement séchée, cet anhydride ne réagit pas, même le tube scellé à 150°; on obtient toujours un très faible dépôt de sélénium rouge; mais il est inappréciable quand les corps sont très purs.

Si, au contraire, on ajoute du chlorure d'aluminium, la liqueur noircit, et l'on observe un dégagement d'acide chlorhydrique.

Les rendements sont si faibles, qu'on ne peut étudier les produits en détail.

J'ai fait réagir 1 molécule d'anhydride sélénieux sur 4 molécules de carbure :

	gr
SeO^2	20
C^6H^6	56
Al^2Cl^6	30
HCl dégagé	4

Le produit, repris par l'eau, desséché sur le chlorure de calcium et exposé au-dessus de l'acide sulfurique, dans le vide, est ensuite distillé dans le vide.

Le liquide recueilli passe sans point fixe : c'est une huile rouge brun.

Le résidu est traité par le chloroforme. La dissolution est évaporée; elle laisse déposer une huile rouge foncé, limpide, qui paraît être le produit principal de la réaction.

Ce que le chloroforme n'a pas pu dissoudre est additionné d'éther, qui prend une couleur jaune ambré, et qui, décanté dans un grand verre de montre, laisse déposer d'assez jolis cristaux, mais en très faible proportion.

2° L'acide sélénique concentré, répondant à la formule SeO^4H^2, agit sur la benzine; mais son action est très lente, plus lente que celle de l'acide sulfurique, et les rendements ne sont pas suffisants jusqu'ici. J'ai obtenu une petite quantité d'un produit dont le sel de baryum est cristallé.

Je n'ai pas augmenté le rendement en chauffant à 120° et à 150° en tube scellé. Il se forme un charbon volumineux qui tient toute la longueur du tube.

L'acide sélénique, qui distille déjà au-dessous de 180°, n'agit pas sur la benzine. Ces résultats viennent de recevoir une confirmation dans un travail récent de M. Istrati, qui a fait réagir l'acide sélénique sur la benzine et sur la benzine pentachlorée.

Je termine ce Chapitre en signalant quelques propriétés de l'anhydride sélénieux.

I. — *Action de l'anhydride sélénieux sur les amines.*

L'anhydride sélénieux réagit vivement sur l'aniline à froid ; à 120°-130°, en tube scellé, la réaction est explosive.

J'ai mis en présence l'anhydride sélénieux et l'aniline dans les proportions suivantes :

SeO^2	11^{gr}
Aniline.....	20

En chauffant pendant trois heures au bain-marie, on obtient d'abord une matière brun rouge, puis une matière violette.

L'alcool la dissout.

La solution alcoolique est très fortement colorée en violet. Une grande quantité d'eau, additionnée de sel marin, précipite complètement la matière colorante.

Avec l'éthylamine, la combinaison est moins vive. J'ai chauffé, pendant quatre à cinq heures, à 130°-140°, un mélange de 5^{gr} d'éthylamine et de 6^{gr} d'anhydride sélénieux.

Le produit obtenu, purifié par des évaporations et cristallisations successives dans l'alcool, se présente sous forme de cristaux incolores, alcalins au tournesol, se décomposant vers 150°.

Je ne sais pas encore ce qu'une étude plus longue m'apprendra de la formule de ce corps, mais il m'a paru intéressant de rechercher à faire des combinaisons séléniées de l'anhydride sélénieux avec les amines grasses et aromatiques.

Ici, en effet, SeO^2 peut agir comme oxydant, ce que ne peut jamais faire SO^2.

On connaît des corps amidés sulfurés aromatiques. Ce sont les acides sulfinés de la toluidine [1],

$$AzH^2C^6H^3(CH^3)SO^2H$$

et leurs dérivés avec les acides minéraux [2]

$$C^7H^9AzSO^2HBr,$$
$$C^7H^9AzSO^2AzO^3H.$$

II. — *Anhydride sélénieux fondu.*

L'anhydride sélénieux offre la particularité de se sublimer sans avoir subi préalablement la fusion.

J'ai pu obtenir l'anhydride fondu en opérant de la manière suivante :

J'ai fait passer un courant d'air soigneusement desséché dans un tube contenant de l'anhydride sélénieux sublimé ; puis j'ai fermé les deux extrémités du tube à la lampe, et je l'ai chauffé, au bain d'air, à des températures variant entre 150° et 350°. A 150°, à 200° même, l'anhydride n'a pas changé d'aspect ; il ne s'est pas sublimé pour aller se condenser à l'extrémité moins chaude du tube qui émergeait du bain, comme on pouvait s'y attendre.

A 340°, il s'est aggloméré, il a coulé le long du tube.

Ce qui le prouve, c'est d'abord sa forme moulée sur la paroi du tube, et, de plus, sa présence à un endroit du tube où on ne l'avait pas placé.

Ainsi fondu, il se présente sous forme d'un corps dur, blanc, à texture cristalline, différant beaucoup de celle que présente le corps sublimé en longues aiguilles qu'on a l'habitude de voir.

---

(1) Paysan, A., 221, 361 et 364.

(2) Heffter, A., 221, 347 et 355.

III. — *Réduction de l'acide sélénieux par la fermentation alcoolique.*

Une des propriétés les plus caractéristiques de l'acide sélénieux est sa facilité à perdre son oxygène sous l'influence des corps réducteurs.

C'est ce qui se passe quand on le réduit par le bisulfite alcalin pour doser le sélénium.

J'ai fait quelques expériences pour étudier cette réductibilité.

J'ai observé qu'un courant d'hydrogène passant dans une solution chlorhydrique d'acide sélénieux ne la réduit pas, tandis que l'hydrogène naissant formé par l'action du fer sur l'acide chlorhydrique réduit une semblable solution.

J'ai aussi remarqué que l'acide sélénieux est réduit dans la fermentation alcoolique, mais ne l'est pas par une solution de glucose.

Voici comment l'expérience a été conduite :

Dans deux parties d'une même solution de glucose, chaque partie contenant :

Eau.....	70^{gr}
Glucose.....	5

on a dissous 2^{gr} d'anhydride sélénieux : il n'y a pas eu réduction.

Si l'on ajoute de la levure, 5^{gr}, dans une de ces deux parties, on voit, dans celle-ci, un dépôt rouge de sélénium se former, tandis que l'autre reste limpide et incolore.

Le dépôt commence à se former d'abord autour des fragments de levûre.

On a maintenu les deux solutions à la température favorable à la fermentation.

Si l'on adapte au flacon dans lequel on a jeté la levure

un bouchon avec un tube à dégagement plongeant dans de l'eau de chaux, elle reste sensiblement limpide.

L'acide sélénieux aurait donc, d'après cette expérience, le pouvoir de s'opposer aux fermentations comme l'acide sulfureux; mais il s'en distingue par cette propriété oxydante manifeste, alors que l'acide sulfureux a, au contraire, la propriété réductrice.

L'action réductrice de la fermentation a été mise en évidence dans une expérience de Dumas [1], qui avait mêlé de la fleur de soufre à l'eau qui devait servir à une fermentation alcoolique, et avait constaté la présence d'hydrogène sulfuré pendant le dégagement d'acide carbonique.

IV. — *Sur l'action physiologique de l'acide sélénieux (en commun avec M. Lapicque).*

Il nous a semblé que, pour compléter l'étude du parallélisme des propriétés chimiques des dérivés du soufre et du sélénium, il serait intéressant de comparer leur action physiologique. Il était naturel de continuer l'étude des réactions des composés minéraux du sélénium sur les corps aromatiques par celle de ces composés sur les organismes.

On peut, en effet, supposer que la toxicité d'un produit soit due en grande partie aux altérations auxquelles il peut donner lieu dans des matières albuminoïdes qui constituent essentiellement la substance de l'être vivant.

Nous avons commencé par l'étude de l'action physiologique de l'acide sélénieux. Nous avons partagé notre travail en deux Parties, selon que nos expériences portaient sur les fermentations ou sur les animaux supérieurs.

Pour étudier l'action sur les fermentations, nous avons pris une série de 7 flacons, renfermant chacun 100^{cc} de bouillon de

---

[1] *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. III, p. 92.

bœuf. Les échantillons n°s 1, 2, 3, 4 et 5 ont reçu des quantités d'acide sélénieux (pesé à l'état d'anhydride) respectivement égales à $0^{gr},01$, $0^{gr},02$, $0^{gr},05$, $0^{gr},10$ et $0^{gr},20$; les n°s 6 et 7 étaient réservés comme témoins.

Après être restés quatre jours à la température du laboratoire (environ 25°), les deux témoins étaient en pleine putréfaction; les échantillons de 1 à 4 étaient troubles et offraient une coloration rouge; le n° 4 n'était pas même teinté dans toute sa masse; on distinguait nettement dans le liquide des colonies qui seules étaient rouges. Enfin, le n° 5 ne présentait que quelques petites colonies non teintées.

Cette expérience montre : 1° qu'il faut une dose d'acide sélénieux un peu supérieure à 2 millièmes pour empêcher la fermentation du bouillon sous l'action des microbes vulgaires de l'air; 2° qu'avec des doses moindres, cette fermentation s'établit et qu'alors l'acide sélénieux est réduit. Cette réduction se fait au contact même des micro-organismes.

II. Les sulfites injectés dans le sang d'un animal se transforment en sulfates qui ne possèdent aucune action toxique. Les sélénites ne s'oxydent pas dans ces conditions, et l'on voit qu'en réalité les sels introduits dans l'organisme ne sont plus les mêmes. Mais, comme précisément l'acide sélénieux se différencie chimiquement de l'acide sulfureux parce qu'il n'a pas, comme lui, la propriété réductrice, les conséquences physiologiques de ce fait étaient intéressantes à connaître.

Sur les animaux supérieurs, nous avons trouvé que l'acide sélénieux possède un pouvoir toxique considérable.

Nos expériences ont été faites avec une solution aqueuse d'acide sélénieux exactement neutralisé par la soude. Les chiens meurent quand ils en ont reçu 3^{mgr} pour 1^{kg} de poids corporel.

Les lésions observées à l'autopsie consistent dans une congestion intense de tous les viscères; les poumons, violacés, surnagent à peine si on les met dans l'eau; l'intestin est couvert de taches ecchymotiques. Pendant l'intoxication, on observe des vomissements et des défécations.

La pression sanguine (étudiée au moyen du manomètre enre-

gistreur de M. François-Franck) présente une baisse régulière et continue, qui est vraisemblablement en rapport avec la congestion viscérale. La respiration, enregistrée par un pneumographe, affecte le type de Cheyne-Stokes.

Le cœur s'arrête en systole ou en trémulation.

Le phénomène le plus remarquable consiste dans une sécrétion bronchique très abondante. Un de nos animaux, pesant $10^{kg},500$, a rendu, en vingt-cinq minutes, par sa canule trachéale, 180^{gr} d'un liquide limpide, légèrement teinté de rose, qui s'est spontanément coagulé à l'air.

L'analyse chimique n'a fait constater aucune trace de sélénium dans le liquide.

Le sélénite de soude a donc essentiellement une action irritante. Rabuteau avait signalé ce fait; il l'attribuait à la formation dans le sang d'une masse de cristaux aciculaires qu'il dit avoir observés dans tous les organes. Nous avons cherché avec beaucoup de soin ces cristaux, nous ne les avons trouvés dans aucune de nos expériences.

CHAPITRE III.

I. — *Procédés analytiques.*

Les éléments que j'ai eu à doser sont :

Le carbone,

L'hydrogène,

Le chlore et le brome,

Le sélénium.

1. Les combustions ont été faites, comme l'ont indiqué MM. Friedel et Crafts, pour le cas où le corps à brûler contient du soufre ou du chlore, avec un mélange d'oxyde de cuivre et de chromate de plomb; mais ici il y a deux précautions à prendre.

La première est d'ajouter très peu de chromate à l'oxyde de cuivre, un dixième environ en poids, parce que, à cause de la haute température à laquelle on doit porter le tube, un mélange contenant plus de chromate serait trop fusible.

Les corps que j'ai obtenus ont dû être distillés dans le vide : c'est dire qu'ils se décomposent facilement sous la pression normale. Aussi, dans leur combustion, il se produit d'abord une matière volatile, ce qui oblige à chauffer très énergiquement la partie antérieure du tube avant de commencer à chauffer la substance ; puis il reste un résidu charbonneux très fixe, ce qui exige d'amener au rouge vif la partie du tube qui le contient.

Sans cette précaution, on distille toujours une petite quantité d'une huile volatile, qui vient se condenser dans le tube à eau.

Une autre précaution indispensable est d'interposer une colonne de chromate de plomb, seul, entre la partie chauffée et l'appareil récepteur de l'eau.

On voit toujours se former un anneau d'anhydride sélénieux à cette place : il provient sans doute de la décomposition des sélénites formés pendant la combustion et dissociés dans la partie du tube soumise au rouge vif. L'oxygène qu'on fait passer l'entraîne et l'amène dans cette partie du tube et jusque dans le tube à eau, si on ne l'arrête par le chromate de plomb à peine chauffé.

2. Pour le dosage du chlore et du brome, j'ai trouvé qu'il était préférable de recueillir le sel d'argent dans un entonnoir, dont la tige portait un renflement rempli de coton de verre et qui était taré d'avance, puis séché à 190°-200°.

J'évite ainsi la séparation du précipité du filtre en papier, difficile lorsqu'il est très peu abondant, ou bien les pertes qui résultent de l'incinération du filtre contenant le chlorure.

Les résultats comparés m'ont toujours donné quelques dixièmes pour cent de plus de chlorure, avec le procédé du filtre minéral taré et séché à 190°-200°, qu'avec celui qui consiste à le fondre dans un creuset au rouge.

3. Le dosage du sélénium a surtout attiré mon attention.

La première chose à faire est de transformer le sélénium en acide sélénieux.

On y arrive facilement en chauffant la substance en tube scellé à 230°-240°, avec environ quarante à cinquante fois son poids d'acide nitrique pur.

Il est important de chauffer au-dessus de 220°; à 180°-190 par exemple, on obtient des composés cristallisés contenant du sélénium, et l'acide nitrique ne renferme pas, à beaucoup près, dans bien des cas, tout le sélénium du corps à analyser.

Pour les composés séléniés contenant de l'oxygène, il est nécessaire de chauffer jusqu'à 250° pendant plusieurs heures.

Lorsque l'attaque est bien faite, l'acide azotique a pris la coloration verte et est limpide ; s'il se forme un produit cristallisé, c'est que le dosage est mauvais. Dans le cas où l'acide a la couleur bleue, il faut ouvrir le tube, ajouter une nouvelle quantité d'acide, le fermer et le chauffer de nouveau.

On doit toujours refroidir dans l'eau, additionnée de morceaux de glace, les tubes où l'action est achevée; autrement, les vapeurs nitreuses s'échappent avec une force telle que le liquide est projeté et le dosage perdu au moment où l'on ouvre le tube.

On étend ensuite d'eau et l'on neutralise par la potasse; on ajoute encore de l'eau et de l'acide chlorhydrique, puis on évapore au bain-marie et l'on termine le dosage en précipitant le sélénium par l'addition d'une grande quantité d'acide chlorhydrique et de bisulfite de soude.

Le sélénium rouge (variété γ) est transformé, par une longue évaporation au bain-marie, en variété noire, qui se rassemble et peut être filtrée facilement.

On le recueille sur un entonnoir dont la tige porte un renflement rempli de coton de verre.

L'entonnoir est taré avant de recevoir le sélénium et après l'avoir reçu.

On l'a séché à 100°, le moins longtemps possible, juste assez pour avoir deux pesées concordantes.

J'ai remarqué, en effet, que le sélénium chauffé longtemps à l'air augmente de poids. A 100°, cette augmentation n'a rien de remarquable, mais à 180° elle tend vers une limite qui correspondait assez exactement, dans plusieurs cas, à l'augmentation de $Se = 79$ passant à l'état de $SeO = 95$.

Ce fait me paraît intéressant, car l'existence du composé SeO n'a jamais été prouvée.

Berzélius admet qu'il se forme, lorsqu'on chauffe le sélénium dans un ballon plein d'air, ou lorsqu'on chauffe un mélange de sélénium et d'acide sélénieux, ou en dissolvant du sulfure de sélénium dans l'eau régale, ou enfin par la réduction de l'acide sélénieux par le soufre [1].

Je vais citer quelques exemples numériques. Parmi les produits que j'ai obtenus, trois d'entre eux ont les formules suivantes :

Sélénophénol.....	$SeH.C^6H^5$
Diphényle-sélénine.....	$SeO(C^6H^5)^2$
Oxyséléniure de phényle chloré...	$SeC^6H^4OH.C^6H^4Cl$

En y dosant le sélénium comme je l'ai indiqué et en le séchant à 100° rapidement, on a trouvé :

Pour le premier :

I. Substance employée.....	$0^{gr},1346$
Se.....	$0^{gr},06795$

Pour le second :

II. Substance employée.....	$0^{gr},1100$
Se.....	$0^{gr},03467$

---

[1] MARGOTTET, *Encyclopédie chimique*, t. II, 2e section, 1er fascicule, p. 205.

Pour le troisième :

III. Substance employée.....	$0^{gr},1485$
Se.....	$0^{gr},0406$

ou, en centièmes :

	I.	II.	III.
Se.....	50,48	31,32	27,33

	La théorie exige pour		
	$SeHC^6H^5$.	$SeO(C^6H^5)^2$.	$SeC^6H^4OHC^6H^4Cl$.
Se.....	50,31	31,67	27,86

Si, maintenant, je recommence les analyses de la même manière, mais en séchant à 180° le sélénium recueilli, j'obtiens les résultats suivants :

Pour le composé $SeH(C^6H^5)$:

I. Substance employée.....	0,0498
SeO (?).....	0,0301
II. Substance employée.....	0,0855
SeO (?).....	0,05249

Pour le composé $SeO(C^6H^5)^2$:

III. Substance employée.....	0,1321
SeO (?).....	0,0523

Pour le composé $Se(C^6H^4OH)C^6H^4Cl$:

IV. Substance employée.....	0,1485
SeO (?).....	0,0517

Ce qui fait en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.
SeO (?).....	60,43	61,40	36,41	34,77

Si l'on admet la formule SeO, on en déduit la quantité de sélénium, en centièmes, pour chacun des trois produits.

Ou trouve ainsi :

	I.	II.	III.	IV.
Se.....	50,16	50,96	30,22	28,85

et l'on voit qu'on obtient ainsi des dosages de sélénium presque aussi satisfaisants qu'en séchant à 100° et en calculant l'analyse en supposant le sélénium inaltéré.

Malgré ces exemples, je crois qu'il serait imprudent de poser comme méthode de dosage celle qui consisterait à le peser à l'état de protoxyde.

Il faudrait d'abord que l'existence de ce protoxyde fût plus sûrement établie et ses propriétés mieux connues.

Je ferai remarquer que l'augmentation de poids du sélénium ne peut être due à sa transformation partielle en anhydride sélénieux SeO^2.

Outre que cet anhydride ne me paraît guère pouvoir prendre naissance ainsi, son extrême volatilité décèlerait sa présence par les cristaux qui viendraient se condenser sur les parois de l'entonnoir; ou, si la température était trop élevée pour permettre cette condensation, par une diminution de poids due au départ de sélénium sous forme d'anhydride SeO^2.

On a trouvé, dans ce travail, certains dosages de sélénium effectués à l'état de séléniate de baryte.

Ce procédé m'a, en effet, donné quelquefois de bons résultats, mais je lui ai définitivement préféré celui indiqué plus haut.

Il a plusieurs inconvénients, qui tendent tous à donner des nombres trop faibles :

1° Le séléniate de baryte perd du sélénium à l'état

d'anhydride sélénieux ou sélénique pendant la calcination;

2° Lorsque le séléniate est en petite quantité, on ne peut le séparer convenablement du filtre qui le réduit, en partie, pendant l'incinération;

3° Enfin le séléniate de baryte n'est pas assez insoluble pour qu'on puisse lui ajouter d'énormes quantités d'eau de lavages; et, dans ces conditions, le nitrate de baryte entraîne dans sa solution un peu de séléniate et le précipité de séléniate retient dans ses pores du nitrate.

Ce fait de l'entraînement d'un sel dissous par un sel précipité me paraît avoir pour cause une influence capillaire, bien qu'on puisse l'expliquer en admettant qu'il se forme des combinaisons des sels entre eux.

Si j'insiste sur ces précautions analytiques, c'est qu'une difficulté de ce travail a été que j'ai été obligé d'opérer constamment sur des quantités très petites.

On comprend que, lorsqu'il faut parfois doser un élément sur $0^{gr},10$ d'une matière contenant du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène, du brome et du sélénium, on ne saurait y mettre trop de soins.

Aussi, j'espère avoir obtenu des résultats suffisamment exacts.

II. — *Sur la mesure des tensions superficielles des composés liquides obtenus.*

Les produits séléniés que j'ai obtenus à l'état liquide sont des huiles denses, ne mouillant pas le verre et paraissant posséder une viscosité propre assez grande.

Il m'a paru intéressant de déterminer leur tension superficielle, pour deux raisons.

La première est que, par l'étude des tensions superficielles, plusieurs savants ont pu énoncer des lois qui montrent l'influence de la composition chimique sur cette grandeur physique.

La seconde est fondée sur ce fait que la tension superficielle d'un liquide varie souvent beaucoup pour la moindre impureté qui s'y glisse, et que la tension d'un produit pur sert à le caractériser.

M. Duclaux a montré du reste ce qu'on peut attendre sous ce rapport d'expériences bien faites, en prenant la tension superficielle de l'eau pure et de l'eau contenant des traces d'alcool. Il a retrouvé, à $\frac{1}{20}$ près, tout l'alcool contenu dans sept cent cinquante mille fois son poids d'eau.

Deux procédés sont employés pour ce genre de déterminations : dans le premier, on mesure l'ascension ou l'abaissement du liquide étudié dans les tubes capillaires; dans le second, on mesure le volume ou le poids de la goutte du liquide qui s'échappe d'un tube ou orifice déterminé.

Le premier est excellent pour les liquides qui mouillent le verre.

On démontre aisément (1), en partant de l'hypothèse de Young (2), la formule suivante pour les tubes cylindriques

$$hr = \frac{2f}{d}:$$

h, hauteur du liquide soulevé;
r, rayon du tube au niveau du ménisque;
d, densité du liquide à la température de l'expérience;
f, tension superficielle à déterminer.

Pour les liquides qui ne mouillent pas le verre, leur niveau s'abaisse, au lieu de s'élever, dans les tubes capillaires, et l'on doit tenir compte de l'angle que fait la tan-

(1) A. Dupré. *Voir* l'article de M. Terquem sur la Capillarité, dans l'*Encyclopédie chimique*, t. I, p. 534.
(2) Young, *Philosophical Transactions*, 1805, p. 65.

gente à la surface du liquide, au point de contact, avec la paroi du tube.

Cet angle, c'est l'angle de raccordement; on trouve, en l'appelant ω, la formule suivante :

$$\frac{hr}{\cos\omega} = \frac{2f}{d}.$$

Cet angle ω varie, pour un même liquide, dans de très larges limites, de sorte qu'il est difficile de faire des mesures précises dans ce cas.

M. Quincke a montré que, pour le mercure, ω variait entre 35° et 55°.

Les liquides que j'ai étudiés ne mouillant pas le verre, j'ai mesuré leur tension superficielle à l'aide du compte-gouttes.

M. Hagen admet que, lorsqu'un liquide s'écoule par gouttes, en sortant d'un orifice capillaire, on peut représenter la valeur de sa tension superficielle par le rapport du poids de la goutte au périmètre de l'orifice.

Mesurée ainsi, la valeur de la tension superficielle est inexacte; mais le rapport des tensions superficielles de deux liquides est juste, parce que le poids de la goutte est proportionnel à cette tension et que le facteur s'élimine dans le rapport.

Il est, en effet, facile de démontrer [1] que le poids d'une goutte est exprimé par la formule :

$$P = \pi r^2 F \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{\rho}\right):$$

P, poids de la goutte;

r, rayon du cercle suivant lequel la goutte est réunie au liquide contenu dans le tube;

---

[1] A. Dupré, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 353.

ρ, rayon du cercle dégorgé changé de signe ;
F, tension superficielle.

M. Tate a démontré que r est proportionnel au diamètre du tube lui-même : c'est donc une constante.

Dans la pratique, on peut dire qu'on a, pour un même liquide,

$$(A) \qquad P = KFR,$$

R étant le rayon du tube par lequel s'échappent les gouttes.

M. Duclaux [1] a montré que K est constant quand on change le liquide et qu'il est égal à 0,35, en sorte qu'on a, pour deux liquides s'échappant d'un même tube,

$$P = KFR, \qquad P' = KF'R,$$

d'où

$$\frac{P}{P'} = \frac{F}{F'}.$$

Je n'ai pas à décrire ici les divers compte-gouttes qui ont été employés par MM. Dupré, Salleron et Duclaux [2].

Voici la description de mes expériences :

Je prends un tube de verre étroit, terminé par une partie capillaire à son extrémité inférieure. L'autre extrémité communique, par un tube de caoutchouc, à une poire de caoutchouc. En faisant jouer cette poire, on peut remplir, par aspiration, le tube, jusqu'à un trait déterminé, et le nettoyer, en faisant circuler dans toute sa longueur de l'acide sulfurique, de la potasse, de l'eau et enfin de l'alcool.

Pour mesurer la tension superficielle d'un liquide avec

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XII, p. 399.

(2) A. Dupré, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 348. — Duclaux, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXI, p. 378.

cet appareil, il suffit de l'aspirer: et, après avoir séché l'orifice capillaire, en y appuyant une feuille de papier joseph, de presser sur la poire pour forcer le liquide à s'écouler par gouttes.

Les gouttes sont reçues dans un tube large, à fond plat, posé sur une table.

On a taré ce tube avec son bouchon; avant l'expérience, on le bouche et le pèse, après avoir compté un certain nombre n de gouttes. La différence des deux pesées donne le poids de n gouttes.

Les liquides sur lesquels j'ai opéré étant solubles dans l'alcool, je rinçais, avec l'alcool d'abord et avec le produit lui-même ensuite, le tube, qui était le même pour toutes les déterminations.

Le nombre K de la formule (A) étant le même pour tous les liquides, R étant le même, puisque le tube ne change pas, le rapport des poids des gouttes exprime le rapport des tensions superficielles. La tension de l'eau étant prise pour unité, si l'on appelle π le poids de la goutte d'eau, et P celui de la goutte du liquide essayé, on a

$$\frac{P}{\pi} = F,$$

F étant la tension cherchée. Si l'on veut avoir F en valeur absolue, M. Dupré a montré que l'on n'a qu'à multiplier le résultat par 7,5, qui représente, selon lui, la tension superficielle de l'eau.

Résultats.

Les liquides essayés étaient :

I. Séléniure de phényle..... $Se(C^6H^5)^2$
II. » » chloré. $Se(C^6H^5)^2 + Se(C^6H^4Cl)(C^6H^5)$
III. » » oxydé. $SeO(C^6H^5)^2$

Poids des gouttes.			Poids de la goutte d'eau distillée déterminé dans le même tube.
I.	II.	III.	
$0^{gr},03107$	$0^{gr},02795$	$0^{gr},02964$	$0^{gr},05564$

En recommençant l'expérience plusieurs fois, en intervertissant l'ordre dans lequel les liquides ont été introduits dans le tube capillaire, je me suis assuré que les rinçages étaient suffisants, et que le corps à essayer ne contenait pas trace des autres liquides qui avaient circulé dans le tube.

Pour le séléniure de phényle, j'ai vu que le poids de la goutte oscillait entre les nombres limites

$$p = 0^{gr},03114$$

et

$$p = 0^{gr},03106.$$

Les tensions superficielles pour

$$Se(C^6H^5)^2,\ Se(C^6H^5)^2 + Se(C^6H^5)C^5H^4Cl,\ SeO(C^6H^5)^2$$

sont donc :

	I.	II.	III.
$F = \frac{P}{\pi}$.....	0,5584	0,5023	0,5327

Les tensions superficielles absolues sont :

	I.	II.	III.
$T = F.7,5$...	4,1880	3,76725	3,99525

Les densités de ces liquides, prises à la même température de $19^{\circ},6$, sont

	I.	II.	III.
d.....	1,450	1,550	1,480

Ces résultats peuvent s'exprimer ainsi :

1° Les tensions superficielles du séléniure de phényle et

de ses dérivés, chloré et oxygéné, varient en sens inverse de leurs densités ;

2° Si dans la molécule du séléniure de phényle on introduit le chlore ou l'oxygène, la tension superficielle du composé résultant est plus faible que celle du séléniure lui-même, et d'autant plus faible que le poids atomique de l'élément introduit est plus élevé.

CONCLUSIONS.

J'ai décrit dans ce travail les premiers composés séléniés aromatiques dans lesquels le sélénium est fixé directement au noyau benzénique.

Les réactions si simples qui ont donné naissance à ces produits ne semblent pas, à première vue, avoir présenté quelque difficulté à étudier, mais on comprendra qu'il était assez malaisé de séparer plusieurs corps se produisant à la fois, lorsqu'on saura que la quantité totale du mélange n'était que de quelques grammes, et que, à chaque distillation, ces produits se décomposent partiellement.

Les résultats que j'ai obtenus peuvent se résumer ainsi :

1° Le chlorure de sélénium chauffé à 200°, en tube scellé, dans une atmosphère de chlore, cristallise par refroidissement en cristaux limpides et très nets, de plusieurs millimètres de long.

2° Il réagit sur la benzine, à lui seul, en donnant des mélanges de benzines chlorées et de sous-chlorure de sélénium.

Le mélange qui distille, vers 210°, a la formule

$$Se^2 Cl^2 (C^6 H^3 Cl^3)^2.$$

L'analyse et la densité de vapeur établissent ce fait.

Les benzines chlorées qui ont pris naissance sont :

$$C^6 H^5 Cl,$$
$$C^6 H^4 Cl^2,$$
$$C^6 H^3 Cl^3.$$

3° Le tétrachlorure de sélénium réagit sur l'amylène et le caprylène.

Avec l'amylène, il donne le chlorure d'amylène

$$C^5H^{10}Cl^2.$$

Il agit donc comme chlorurant sur les carbures de la série aromatique et sur ceux de la série grasse.

4° Le chlorure de sélénium $SeCl^4$, qui se décompose en présence des carbures liquides en sous-chlorure et en chlore libre, subit la même décomposition lorsqu'on le chauffe à 360°, comme le prouvent des considérations sur les densités de vapeur des chlorures $SeCl^4$ et Se^2Cl^2.

5° Le mélange de tétrachlorure de sélénium et de benzine, additionné de chlorure d'aluminium, donne le séléniure et le sélénhydrate de phényle

$$(C^6H^5)^2Se \quad \text{et} \quad C^6H^5SeH,$$

correspondant aux sulfures et aux thiophénols.

J'ai signalé la formation d'un produit chloré dans cette réaction.

6° Le tétrachlorure de sélénium et l'anhydride sélénieux chauffés, à molécules égales, dans un tube scellé, à 200°, se combinent, pour donner la dichlorhydrine de l'acide sélénieux.

Cette disposition permet d'obtenir rapidement de grandes quantités de dichlorhydrine.

7° Cette dichlorhydrine, mêlée à la benzine et additionnée de chlorure d'aluminium, donne deux produits différents selon les proportions employées.

Ce sont :

La diphényle-sélénine $(C^6H^5)^2SeO$.

La diphényle-sélénine chlorée $C^6H^6C^6H^4ClSeO$.

8° La dichlorhydrine de l'acide orthosélénique

$$Se(OH)^2Cl^2,$$

traitée comme la précédente, donne la diphényle-sélénine par déshydratation dans la molécule et le sélénophénol à cause de la substitution des oxhydryles de la chlorhydrine aux atomes de chlore du chlorure d'aluminium.

9° L'eau de brome et le brome en excès transforment :

Le séléniure de phényle en séléniure de phényle bibromé, la diphényle-sélénine en diphényle-sélénine bibromée.

Ce sont des dérivés de substitution

$$Se(C^6H^4Br)^2 \quad \text{et} \quad SeO(C^6H^4Br)^2,$$

ou

$$SeC^6H^5C^6H^3Br^2 \quad \text{et} \quad SeOC^6H^5C^6H^3Br^2.$$

10° L'eau oxygénée, mêlée à l'acide chlorhydrique et traversée par un courant d'air, donne :

Avec le séléniure de phényle, un oxychlorure de formule

$$SeC^6H^4OHC^6H^4Cl;$$

Avec la diphényle-sélénine, un bichlorure substitué

$$SeO(C^6H^4Cl)^2 \quad \text{ou} \quad SeOC^6H^5C^6H^3Cl^2.$$

11° Le séléniure de phényle et le sulfure de phényle ne se combinent pas aux iodures, bromures et chlorures alcooliques dans les conditions où les séléniure et sulfure de méthyle s'y combinent.

12° L'anhydride sélénieux et l'acide sélénique ne se prêtent pas à la synthèse des produits aromatiques comme l'anhydride sulfureux et l'acide sulfurique, ou tout au moins pas dans les mêmes conditions.

13° Le sélénium ne réagit pas sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium, comme le font l'oxygène et le soufre.

Il réagit, à froid, sur le zinc-éthyle, en donnant un produit blanc analogue au mercaptide de zinc, et se décomposant par l'eau additionnée d'acide chlorhydrique en met-

tant en liberté un corps dont l'odeur fétide rappelle celle du sélénhydrate d'éthyle décrit par Wohler ([1]).

Cette réaction rapproche le sélénium de l'oxygène et du soufre, pour lesquels on a

$$Zn(C^2H^5)^2 + O^2 = Zn(C^2H^5O)^2,$$
$$Zn(C^2H^5)^2 + S^2 = Zn(C^2H^5S)^2.$$

14° Le sélénium ne réagit pas sur le mercure-phényle en solution dans la benzine, ni sur l'aluminium-phényle en solution dans le xylène, ni à chaud, ni à froid.

Cette dernière expérience vient ajouter une preuve de plus à la théorie donnée par MM. Friedel et Crafts de l'action du chlorure d'aluminium dans les synthèses des produits aromatiques.

MM. Friedel et Crafts ont montré que le soufre, qui réagit sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium, réagit de la même manière sur la solution d'aluminium-phényle dans le xylène ([2]).

Le sélénium, qui ne réagit pas dans le premier cas, ne doit donc pas réagir dans le second, si le composé aluminique qui prend naissance dans les réactions de ce genre peut être considéré comme du chlorure d'aluminium dans lequel des groupes phényles se sont substitués aux atomes de chlore, et c'est ce que l'expérience a pleinement vérifié.

15° L'anhydride sélénieux réagit sur les amines de la série grasse et de la série aromatique.

16° Chauffé en tube scellé, dans une atmosphère d'air sec, à 340°, il fond et cristallise par refroidissement.

17° L'acide sélénieux est réduit par la fermentation alcoolique; il est antiseptique à la dose de $\frac{2}{1000}$; c'est un poison violent, Il paraît posséder une action irritante.

([1]) Wohler, Siemens, *A.*, 61, 360.

([2]) Friedel et Crafts, *Ann. de Chimie et de Physique*, 1888.

18° Les composés séléniés aromatiques, chauffés en tube scellé, avec l'acide nitrique, donnent des produits nitrés si la température ne dépasse pas 180°.

A 250°, ils sont détruits ; cette propriété sert à les doser, le sélénium se trouvant à l'état d'anhydride sélénieux dans la solution nitrique.

19° J'ai attiré l'attention sur l'augmentation de poids du sélénium chauffé vers 180° pendant longtemps. Il paraît se transformer en sous-oxyde SeO signalé par Berzélius.

20° La mesure des tensions superficielles du séléniure de phényle, du produit chloré qui se fait en même temps que lui et de la diphényle-sélénine ont donné les résultats suivants :

1° Les tensions superficielles de ces corps varient en sens inverse de leurs densités ;

2° Si, dans la molécule du séléniure de phényle, on introduit le chlore ou l'oxygène, la tension superficielle du composé résultant est plus faible que celle du séléniure lui-même, et d'autant plus faible que le poids atomique de l'élément introduit est plus élevé.

SUR LES EXPÉRIENCES DE LAVOISIER RELATIVES A LA DILATATION DU MERCURE ;

PAR M. BERTHELOT.

Dans les registres manuscrits de laboratoire de Lavoisier, registres inédits et qui sont déposés en ce moment aux Archives de l'Académie des Sciences, on trouve des détails sur certaines expériences relatives à la dilatation du mercure, expériences qui n'ont jamais été publiées. Elles offrent quelque intérêt historique, parce qu'elles

fournissent le plus ancien exemple, à ma connaissance du moins, de l'emploi du thermomètre à déversement.

Ces expériences se trouvent dans le tome sixième de ces registres, aux folios 101-105, sous le titre suivant :

« Mercure, sa dilatation, depuis la glace jusqu'à l'eau bouillante. »

Lavoisier essaye de la déterminer par deux méthodes, en mesurant la hauteur d'un baromètre porté successivement à 0° et à 100°, et en pesant le mercure écoulé d'un matras pendant cet intervalle de température.

Il paraît inutile de transcrire ici les résultats obtenus par la première méthode, dans laquelle intervenaient à la fois la dilatation du verre, comme Lavoisier le fait observer, et la tension de vapeur du mercure, dont il ne parle pas. Mais la seconde offre plus d'intérêt, à cause de l'emploi d'un appareil à déversement.

La date de ces expériences n'est pas donnée exactement dans le registre; mais il résulte du contexte qu'elle est comprise entre le 20 mars 1780 et le 10 octobre 1781.

Voici le texte de Lavoisier :

On a fait construire une ampoule de verre comme ci-contre, ayant l'extrémité du col tirée en un tube très capillaire. Ce vaisseau pesait 6 gros 3 grains $\frac{1}{4}$.

On l'a rempli de mercure très pur, revivifié du cinabre, on a fait chauffer jusqu'au degré du mercure bouillant pour dégager les bulles d'air, puis on l'a mis dans de la glace pilée, en remplissant exactement le vide qui se formait par la condensation. Lorsqu'on a vu que le mercure était stationnaire et qu'il ne se condensait plus, on a retiré le matras et l'on a pesé.

	L. o. gros
Le poids total s'est trouvé de.....	2.11.1,55 $\frac{5}{16}$
Sur quoi, déduisant pour le poids du vaisseau..	6,3 $\frac{1}{4}$
Reste pour le poids du mercure à la glace.....	2.10.3,52 $\frac{1}{16}$

On a mis le même vase à l'eau bouillante et, au moyen d'un entonnoir qu'on avait soudé hermétiquement au tube, on a reçu

tout le mercure qui en a été chassé par la dilatation. Le mercure dans le baromètre était dans l'instant à $27^{po}\cdot 11^{l},66$.

La quantité de mercure sortie par la dilatation s'est trouvée de	$5^{gros},12\frac{15}{16}$
Ce qui donne pour le poids du volume de mercure à l'eau bouillante	$2^{L},9^{o},6^{gros},39\frac{1}{8}$

On a par cette expérience le poids d'un volume égal de mercure à l'eau bouillante et à la glace.

Mais, rigoureusement, ce volume n'est pas égal, car le vase se dilate pendant l'opération, et la capacité de la boule augmente. Il faudrait donc, pour opérer avec justesse, être en état de faire une correction relative à la dilatation du verre; or, cet élément est inconnu. En calculant d'après cette expérience la dilatation du mercure, de l'eau bouillante à la glace, on trouve qu'elle est de $\frac{100}{6543}$; mais, comme on vient de le faire observer, cette dilatation est nécessairement trop forte et il n'est plus question que de connaître la correction relative au verre.

On déduit des nombres précédents le rapport : 0,01528. Ce rapport dépend, dans une certaine mesure, de la nature du verre employé. Dans les expériences similaires de Regnault (*Relation des expériences*, etc., t. I, p. 211 et suiv.), le même rapport a été trouvé avec des thermomètres en verre ordinaire, de 0,015682 à 0,015353. Mais il n'est pas utile d'insister autrement sur cette comparaison.

SUR UN NOUVEAU PRINCIPE IMMÉDIAT DE L'ERGOT DE SEIGLE : L'ERGOSTÉRINE ;

PAR M. C. TANRET.

La présence de la cholestérine dans le seigle ergoté a été signalée par Ludwig en 1868 (1). Quand donc, au cours d'un travail sur l'ergotinine, je rencontrai dans l'ergot des cristaux qui présentaient la plus grande ressemblance avec la cholestérine, c'est à cette dernière que tout d'abord je crus avoir affaire ; mais, en observant ensuite qu'ils n'avaient ni les solubilités ni le pouvoir rotatoire de la cholestérine, je fus vite amené à émettre quelques doutes sur l'identité des deux corps (2).

La question en était cependant restée là, lorsque, ces temps derniers, ayant entre les mains une certaine quantité de ces cristaux, j'ai entrepris de rechercher si, tout en différant de la cholestérine animale, ils ne seraient pas un de ses isomères végétaux, ou si, au contraire, ils ne constitueraient pas un nouveau principe immédiat. Or, cette dernière solution ressort nettement de l'étude que j'ai faite; mais comme, d'autre part, cette substance cristallisée du seigle

(1) *Archiv der Pharmacie*, 2e série, t. CXXXVII, p. 36. Ludwig a retiré de l'huile de 3kg de seigle ergoté 0gr,25 de cristaux qu'il a pris pour de la cholestérine. N'ayant à sa disposition qu'une si minime quantité de produit, il lui était bien difficile, sinon impossible, d'en déterminer exactement la nature. Ces cristaux lui avaient donné la réaction de Schiff, que l'ergostérine partage, comme on le verra, avec la cholestérine (coloration bleue avec ClH et Fe^2Cl^3). La réaction de Salkowsky (avec l'acide sulfurique et le chloroforme) est postérieure au travail de Ludwig. Or cette réaction, qui caractérise la cholestérine, ne s'applique pas, on le verra plus loin, à l'ergostérine.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XVII, p. 498.

ergoté se rapproche beaucoup de la cholestérine par l'ensemble de ses propriétés, autant pour rappeler cette parenté que son origine, je proposerai de l'appeler *ergostérine*.

Préparation. — La préparation de l'ergostérine peut se résumer ainsi :

Traiter le seigle ergoté par l'alcool, reprendre par l'éther l'extrait alcoolique et distiller cette dernière solution. Mais comme, en fait, l'ergostérine se retire des résidus provenant de l'extraction de l'ergotinine, je renverrai pour les détails du traitement de l'ergot à la description que j'en ai donnée en son temps ([1]). Arrivant donc de suite au moment où la liqueur éthérée, qui était chargée d'alcaloïde, vient d'en être épuisée par l'acide citrique, on agite cet éther avec un excès de soude caustique liquide, puis, après l'avoir lavé à l'eau, on le distille.

Il laisse alors un résidu huileux qui, par refroidissement, se prend en une masse remplie de fins cristaux. On essore à la trompe, on lave avec un peu d'alcool ou d'éther, puis on purifie l'ergostérine par plusieurs cristallisations, d'abord dans de l'alcool alcalin, pour saponifier le reste d'huile qui la souille, ensuite dans de l'alcool pur. Le rendement est de 0,2 à 0,3 pour 1000.

Composition. — La composition des cristaux d'ergostérine peut être représentée par la formule

$$C^{54}H^{40}O^{2}, H^{2}O^{2}.$$

L'ergostérine retient ses 2éq d'eau de cristallisation avec des énergies différentes. C'est ainsi qu'elle perd le premier sur l'acide sulfurique à la température ordinaire, et celui-là seulement, tandis que le départ complet du deuxième n'a lieu qu'à 110°; mais, à cette température élevée, et déjà même à 100°, l'ergostérine ne tardant pas à se colorer à l'air, il est préférable, pour l'avoir anhydre, de la chauffer

([1]) Ce Recueil, 5e série, t. XVII, p. 499.

dans le vide. L'ergostérine ainsi déshydratée reprend rapidement de l'eau à l'air, mais, toutefois, en s'arrêtant à un équivalent.

1. $1^{gr},024$ de cristaux d'ergostérine ont perdu sur l'ac. sulf..	en 2 jours.	gr 0,022	
	en 4 jours.	0,004	
	en 8 jours.	0,000	
		0,026	Pour 100. soit 2,54
2. $0^{gr},972$ de cristaux ayant séjourné sur l'acide sulf. ont perdu par fusion dans le vide	»	0,022	soit 2,26
Perte d'eau totale.....			4,80
3. $0^{gr},849$ de cristaux déshydratés dans le vide à 110° ont repris, exposés quelques heures à l'air du laboratoire.....	»	0,025	soit 3

Dix jours après, le poids d'eau fixée n'avait pas augmenté.

L'eau calculée pour la formule $C^{54}H^{40}O^2, H^2O^2$ est de 4,68 pour 100.

D'autre part, les analyses du corps anhydre ont donné les résultats suivants :

	I.	II.	III.	Calculé pour $C^{52}H^{40}O^2$.	Cholestérine (1) $C^{52}H^{44}O^2$.
C....	84,60	85	84,64	84,78	83,9
H....	11,06	11,20	11,25	10,86	11,9
O....	4,34	3,80	4,11	4,36	4,2
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

I et II se rapportant à de l'ergostérine fondue dans le vide; III à des cristaux chauffés à l'air à 110° et notablement colorés.

(1) Pour mieux permettre la comparaison entre les formules de la cholestérine et de l'ergostérine, celle-ci moins riche en hydrogène, je rappellerai, à côté de mes analyses, la composition qui correspond à la cholestérine et à ses éthers.

Laissée à l'étuve à 100°, jusqu'à commencement de coloration, l'ergostérine avait donné :

	I.	II.	III.
C.....	83,5	83,34	83,74
H.....	11,2	11,01	11,30

Propriétés physiques.— L'ergostérine cristallisée dans l'alcool à 90° ou 94° se présente en lamelles à aspect nacré contenant 2 équivalents d'eau de cristallisation, tandis qu'elle cristallise en aiguilles, par refroidissement de sa solution éthérée bouillante. Ces aiguilles se déposent de l'éther à l'état anhydre ; mais, quand on les recueille sur un filtre à l'air, de la vapeur d'eau se condense sur elles, et finalement le corps obtenu est hydraté, comme celui qui s'est déposé de l'alcool aqueux. De l'alcool absolu, contenant encore des traces d'eau, donne un mélange d'aiguilles et de lamelles. Tous ces cristaux sont monocliniques.

L'ergostérine est tout à fait insoluble dans l'eau. Elle se dissout dans 32 parties d'alcool à 94° bouillant, et à froid, dans 500 parties ; dans 28 parties d'éther ordinaire bouillant, et, à froid, dans 80 parties ; mais, si l'éther est tout à fait anhydre, cette solubilité est augmentée, et elle se dissout dans 18 parties à l'ébullition. Elle se dissout dans 45 parties de chloroforme froid et dans quelques parties seulement à chaud.

L'ergostérine est lévogyre. Son pouvoir rotatoire est $\alpha_D = -114°$:

$$P = 1^{gr}, \quad V = 30^{cc},5 \text{ solut. chlorof.}, \quad \alpha = -7°,5.$$

La densité du corps fondu, prise selon le procédé appliqué par Méhu [1] à la recherche de la densité de la cholestérine, a été trouvée égale à 1,040.

---

[1] *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 4e série, t. XX, p. 175.

L'ergostérine (¹) fond à 154° et bout dans le vide sous 2cc de mercure, à 185°; mais ses vapeurs sont tellement lourdes qu'elle ne peut être distillée.

Propriétés chimiques. — L'ergostérine s'oxyde lentement à l'air, en se colorant et devenant odorante. Aux environs de 100°, cette altération est très rapide. Elle n'est pas attaquée par une solution alcaline concentrée et bouillante.

Comme la cholestérine, dont M. Berthelot a établi la fonction alcoolique, l'ergostérine est un alcool monoatomique. C'est ce qui ressort, en effet, de l'analyse de ses éthers formique, acétique et butyrique, que j'ai pu obtenir cristallisés.

Pour préparer le premier, l'ergostérine a été chauffée dix heures en tube scellé avec de l'acide formique cristallisable. Pour les deux autres, sa solution dans l'acide acétique anhydre ou l'acide butyrique a été maintenue en ébullition pendant le même laps de temps. Et, opérant de la sorte, l'éthérification a toujours été complète.

On verse alors le produit de la réaction dans de l'eau, puis, après neutralisation, on agite avec de l'éther. Pour enlever les dernières traces d'acide, on agite la solution éthérée avec de l'eau légèrement alcalinisée, puis avec de l'eau pure; on met alors à évaporer. Avec l'acide acétique, les deux tiers du produit environ cristallisent et l'autre tiers, très coloré, est incristallisable; tandis que c'est l'inverse qui se produit avec les deux autres acides. On purifie les éthers cristallisés de la partie incristallisable qui les souille, en précipitant par l'alcool leur solution éthérée, puis en les faisant recristalliser plusieurs fois dans l'éther.

(¹) Les points de fusion de l'ergostérine et de ses éthers ont été pris avec l'appareil de Maquenne (*Bulletin de la Société chimique*, t. XLVIII, p. 771). Pris avec un tube effilé, ils se sont trouvés chaque fois être inférieurs de 4°. L'appareil Maquenne a donné 146° comme point de fusion de la cholestérine animale.

Ces éthers cristallisés, chauffés en tube scellé pendant cinquante heures avec une solution alcaline, ont régénéré l'ergostérine avec ses propriétés primitives.

La partie incristallisable, qui n'est sans doute qu'un produit d'altération, et dont la quantité est susceptible de varier selon le temps de chauffe et aussi les proportions d'acides employées, n'a donné à la saponification qu'un corps très coloré et également incristallisable.

Éther acétique : $C^{56}H^{42}O^{4}$. — Cet éther cristallise de sa solution éthérée en paillettes nacrées, anhydres. Il est complètement insoluble dans l'eau et à peine soluble dans l'alcool froid. Il se dissout dans 150 parties d'alcool à 95° bouillant ; 27 parties d'éther froid et 16 parties, bouillant. Chauffé lentement, il commence à fondre à 169° en se décomposant ; à 176°, la fusion est immédiate. Comme l'ergostérine, il est lévogyre : $\alpha_D = -80°$.

Il a donné à l'analyse :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{56}H^{42}O^{4}$.	Calculé pour l'éther acétique de la cholestérine.
C.....	81,59	81,95	81,16
H.....	10,47	10,24	11,11
O.....	7,94	7,81	7,73
	100,00	100,00	100,00

Éther formique : $C^{54}H^{40}O^{4}$. — L'évaporation de sa solution éthérée le donne également en paillettes. Il est soluble dans 26 parties d'éther froid et 11 parties d'éther bouillant. Il fond à 154°. Il a pour pouvoir rotatoire $\alpha_D = -93°,4$.

Son analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé. pour $C^{54}H^{40}O^{4}$.	Calculé pour l'éther de la cholestérine.
C.....	81,90	81,81	81
H.....	10,30	10,10	11
O.....	7,80	8,09	8
	100,00	100,00	100

Éther butyrique : $C^{60}H^{46}O^{4}$. — Cet éther cristallise difficilement dans l'éther, dans lequel il est extrêmement soluble. Il s'obtient en aiguilles, en précipitant sa solution éthérée par l'alcool. Il est inodore à froid. Il commence à fondre en se décomposant à 95°. Son pouvoir rotatoire $\alpha_D = -57°$.

Son analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{60}H^{46}O^{4}$.	Calculé pour l'éther de la cholestérine.
C.....	82,40	82,21	81,5
H.....	10,80	10,50	11,3
O.....	6,80	7,29	7,2
	100,00	100,00	100,0

Réactions. — Si l'on évapore à siccité un mélange de cholestérine et d'acide chlorhydrique contenant du perchlorure de fer, le résidu devient bleu violet et la matière colorante ainsi formée est soluble dans le chloroforme. C'est la réaction de Schiff, qui se produit également avec l'ergostérine.

Mais la réaction, qu'on obtient avec l'acide azotique fumant, est absolument différente pour les deux corps. Il dissout la cholestérine en se colorant légèrement en jaune, puis, au bout de peu de temps, la solution se trouble et il vient surnager des gouttelettes huileuses de dinitrocholestérine.

L'acide dissout au contraire l'ergostérine en donnant une liqueur foncée, d'un brun rouge, qui ne se trouble pas avec le temps. Cette dissolution se fait de plus avec un vif dégagement de vapeurs nitreuses, ce qui n'a pas lieu pour la cholestérine.

L'acide sulfurique et le chloroforme produisent également une réaction très différente avec la cholestérine et l'ergostérine.

Quand, sur une parcelle de cholestérine placée au fond

d'un tube, on verse de l'acide sulfurique concentré, la cholestérine se colore en brun en se dissolvant incomplètement. Si on agite le mélange avec du chloroforme, il se décolore en grande partie et le chloroforme se colore en jaune. Décantant alors ce dernier dans une capsule de porcelaine, on le voit, au contact de l'air, virer successivement au jaune rougeâtre, au rouge de sang, puis au violet. C'est la réaction de Salkowsky.

L'acide sulfurique concentré dissout complètement l'ergostérine en se colorant fortement en rouge orangé, et l'agitation immédiate de cette solution avec le chloroforme laisse ce dernier incolore.

Cependant, si la solution sulfurique d'ergostérine est abandonnée quelque temps dans une capsule, l'absorption de la vapeur d'eau de l'air la fait passer au rouge-groseille, puis au violet. Une addition d'eau faite graduellement, de manière que la masse s'échauffe le moins possible, produit cette même succession de colorations. Or, si l'on agite ces dernières solutions ainsi diluées avec du chloroforme, celui-ci leur prendra maintenant une très petite quantité de matière colorante bleue, d'autant plus forte que l'acide aura été plus étendu, mais qui ne sera jamais comparable comme teinte et comme intensité à celle que produit la cholestérine dans les mêmes conditions.

Les réactions obtenues, d'une part, avec l'acide azotique fumant, de l'autre, avec l'acide sulfurique et le chloroforme, différencient donc nettement l'ergostérine de la cholestérine.

En terminant ce travail, je présenterai, en regard du point de fusion et du pouvoir rotatoire de l'ergostérine, ceux de la cholestérine et de ses isomères.

CHEMICAL DEPARTMENT
14 JUL. 90
ROYAL ARSENAL

	Point de fusion.	Pouvoir rotatoire.	
Ergostérine.....	154°	— 114°	
Cholestérine.....	145°-146°	— 31° et — 36°,6	(Hesse)
Physostérine.....	136°,5	— 35°	(Arnaud)
Caulostérine.....	158°-159°	— 49°,6	(Schulze et Barbieri)
Isocholestérine....	138°-138°,5	+ 59°	

SUR LES TENSIONS DE VAPEUR DES DISSOLUTIONS;

PAR M. F.-M. RAOULT,
Professeur à la Faculté des Sciences de Grenoble.

I. — INTRODUCTION.

Van Babo (1847) et Wüllner ont, les premiers, mesuré les tensions de vapeurs d'un certain nombre de dissolutions salines. Ils ont déduit de leurs expériences les lois suivant lesquelles ces tensions varient avec la température et le degré de concentration; mais, quoiqu'ils aient opéré sur des dissolutions différentes, ils n'ont donné aucune conclusion relativement à la manière dont les tensions varient avec la nature des corps dissous. Cette partie de la question a cependant une importance considérable, depuis longtemps soupçonnée par divers savants. V. Regnault l'a vivement recommandée aux expérimentateurs (*Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXVI, p. 1862.) « L'étude des forces élastiques des vapeurs émises par les dissolutions fournira, dit-il, pour l'étude d'une foule de phénomènes de Chimie moléculaire, un mode d'investigation précieux, dont on peut attendre des résultats aussi importants que ceux que M. Biot, et après lui plusieurs autres physiciens, ont déduits de l'étude de la polarisation rotatoire. Ce mode

aura d'ailleurs l'avantage d'une application plus étendue. » Cependant, V. Regnault ne s'est pas arrêté à cette recherche et, après quelques expériences, il a abandonné le sujet.

Dans la première Note que j'ai publiée sur cette question, sous le titre : *Sur la tension de vapeur et sur le point de congélation des dissolutions salines* (*Comptes rendus*, 22 juillet 1878), j'ai exposé ainsi l'origine et le but de mes recherches :

« La diminution dans la tension de vapeur et le retard dans le point de congélation des dissolutions correspondent à une même action chimique, qui est la séparation d'une petite quantité d'eau pure, soit sous forme de vapeur, soit sous forme de glace, et ils semblent dus à une même cause qui est l'affinité de la dissolution saline pour l'eau. S'il en est ainsi, ces deux effets doivent suivre les mêmes lois. On sait déjà qu'ils varient de la même manière, quand, la nature du sel dissous restant la même, on en fait changer la proportion ; je me suis proposé de rechercher s'il en est encore ainsi quand, le poids du sel dissous restant le même, on en fait changer la nature.... Pour cela, il aurait fallu, en toute rigueur, mesurer et comparer les deux phénomènes, dont il s'agit, à des températures suffisamment basses et rapprochées pour que la constitution de chaque solution saline restât la même ; mais j'ai reculé devant la difficulté et l'incertitude que présente la mesure des tensions de vapeur au voisinage de zéro, et j'ai mesuré ces tensions à la température de 100°. Toutefois, comme il y a lieu de craindre que, à un intervalle de 100°, les solutions des sels hydratés ne soient pas dans des états suffisamment comparables, j'ai opéré exclusivement sur des dissolutions de sels anhydres, pour lesquelles ce danger est moindre. »

Dans cette première Note, j'ai rapporté les résultats suivants :

Noms des sels dissous.	Différence entre le point de congélation de l'eau pure et celui d'une solution renfermant 1gr de sel dans 100gr d'eau.	Différence à 100° entre la tension de vapeur de l'eau pure et celle d'une solution renfermant 1gr de sel dans 100gr d'eau.
	°	mm
Bichlorure de mercure.....	0,076	0,069 × 7,6
Cyanure de mercure.....	0,069	0,100 × 7,6
Azotate de plomb.....	0,104	0,110 × 7,6
Azotate de baryte.....	0,145	0,137 × 7,6
Azotate d'argent.....	0,145	0,160 × 7,6
Prussiate rouge de potasse..	0,146	0,165 × 7,6
Chromate neutre de potasse.	0,200	0,213 × 7,6
Sulfate de potasse.....	0,210	0,201 × 7,6
Iodure de potassium.....	0,215	0,225 × 7,6
Chlorate de potasse	0,215	0,240 × 7,6
Azotate de potasse.....	0,245	0,280 × 7,6
Sulfate d'ammoniaque.....	0,273	0,230 × 7,6
Bromure de potassium.....	0,295	0,310 × 7,6
Azotate de soude.....	0,347	0,380 × 7,6
Azotate d'ammoniaque.....	0,378	0,361 × 7,6
Chlorure de potassium.....	0,446	0,450 × 7,6
Chlorure de sodium.....	0,600	0,604 × 7,6
Chlorhydrate d'ammoniaque.	0,639	0,565 × 7,6
Moyenne.....	0,261	0,264 × 7,6

De ces résultats j'ai conclu :

1° Au point de vue du pouvoir de diminuer la tension de vapeur ou de retarder le point de congélation de l'eau, les différents sels anhydres se classent à peu près dans le même ordre.

2° Le rapport entre le nombre qui exprime l'abaissement du point de congélation et celui qui exprime la diminution de tension de vapeur est à peu près le même pour tous les sels et ordinairement voisin de 100.

3° Le pouvoir que les sels anhydres ont de produire l'un et l'autre effet est, en général, d'autant plus grand que leur poids atomique est plus faible.

Cette dernière indication, complètement imprévue, était de la plus haute importance, mais elle demandait à être précisée et généralisée par des observations plus variées et plus nombreuses, portant aussi bien sur les points de congélation que sur les tensions de vapeur des dissolutions. C'était la manifestation un peu vague d'une loi, qui ne pouvait être complètement mise en lumière que par un nouveau travail, à la fois plus soigné et plus étendu. Au lieu de se borner à étudier les effets produits par la dissolution des sels dans l'eau, il fallait désormais rechercher ce qui se passerait avec des dissolutions de matières non-salines, faites dans des liquides autres que l'eau. La tâche à remplir était considérable.

J'ai commencé par l'étude approfondie des points de congélation, parce qu'elle était, de beaucoup, la plus facile. Mes recherches sur ce sujet ont été publiées dans les *Comptes rendus* et dans ces *Annales* de 1878 à 1886.

A partir de 1886, cette première partie de la question m'ayant paru suffisamment élucidée, j'ai repris, à son tour, l'étude approfondie des tensions de vapeur des dissolutions. Voici la liste des Notes ou Mémoires dans lesquels j'ai exposé mes recherches sur ce point :

Sur la tension de vapeur et sur le point de congélalation des solutions salines (*Comptes rendus*, 22 juillet 1878).

Sur les tensions de vapeur des dissolutions faites dans l'éther (*Comptes rendus*, 6 décembre 1886).

Influence du degré de concentration sur la tension de vapeur des dissolutions faites dans l'éther (*Comptes rendus*, 4 avril 1887).

Loi générale des tensions de vapeur des dissolvants (*Comptes rendus*, 23 mai 1887).

Remarques sur un calcul de M. Van't Hoff relatif à la tension de vapeur des dissolutions (*Comptes rendus*, 7 novembre 1887).

Sur les tensions de vapeur des dissolutions faites dans l'alcool (*Comptes rendus*, 20 août 1888).

Sur les tensions de vapeur des dissolutions faites dans l'acide acétique (*Comptes rendus*, 24 février 1890).

Un exposé détaillé de mes recherches *Sur les tensions de vapeur des dissolutions faites dans l'éther* a été publié dans ces *Annales*, 6e série, t. XV, novembre 1888. J'en vais présenter un tout semblable sur les tensions de vapeur des dissolutions faites dans d'autres dissolvants.

II. — Des méthodes.

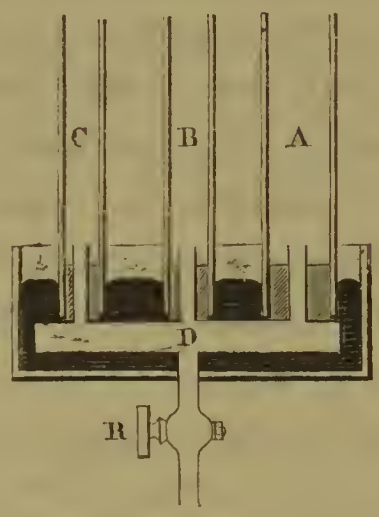
J'ai employé, dans ces recherches, la méthode statique et la méthode dynamique, suivant les cas.

Méthode statique. — L'appareil simple que j'ai décrit dans le Mémoire précité *sur les vapeurs d'éther*, permet de mesurer très exactement, par la méthode statique ou méthode de Dalton, les tensions de vapeur des dissolutions faites dans des liquides extrêmement volatils, tels que l'éther, le bromure d'éthyle, le sulfure de carbone; mais il cesse de convenir, dès que les dissolvants employés ont un point d'ébullition supérieur à 60°, parce qu'alors les dépressions du mercure ne sont plus assez considérables pour être mesurées avec une exactitude relative suffisante. J'ai donc été obligé, pour pouvoir opérer sur des liquides peu volatils, de remplacer cet appareil par un autre plus compliqué, dont je vais donner la description, et qui a une certaine analogie avec celui de Wüllner.

Réduit à son plus grand état de simplicité, mon instrument se compose de trois tubes A, B, C, contenant du mercure et communiquant ensemble par leur partie inférieure, au moyen d'un canal en fer horizontal D, muni d'ajutages

verticaux, sur lesquels ils sont fixés par des bouchons en caoutchouc. Ce canal D, ainsi que les bouchons en caoutchouc et la partie inférieure des tubes A, B, C sont noyés dans une petite cuve à mercure (*fig.* 1), ce qui rend la

Fig. 1.



fermeture tout à fait hermétique. Les tubes B et C sont fermés dans le haut et servent de baromètres à vapeur; quant au tube A, il communique par sa partie supérieure avec une atmosphère naturelle ou artificielle, dont la pression est exactement connue; sa longueur est de 1^m et son diamètre de $0^m,02$.

Les tubes B et C ont un diamètre de $0^m,01$ et une longueur de $0^m,80$. Ils sont fermés par le haut et vides d'air. Dans le tube B se trouve une hauteur d'environ $0^m,03$ d'un liquide volatil qui surnage le mercure. Dans le tube C, se trouve une hauteur à peu près égale du même liquide volatil tenant en dissolution un corps fixe. Le tout est dans un bain d'eau, fermé en avant par une glace mobile, constamment agité par un agitateur automatique et chauffé à volonté. La différence de hauteur du mercure dans les tubes B et C, relevée au cathétomètre et corrigée de la dépression due au liquide superposé et à la capillarité, mesure la différence $f - f'$ entre la tension de vapeur f du liquide pur et la tension de vapeur f' de la dissolution. La différence des

hauteurs du mercure dans les tubes A et B, mesurée de la même manière et également corrigée, donne l'excès de la pression de l'atmosphère sur la tension de vapeur du dissolvant pur; on a ainsi tout ce qu'il faut pour calculer les tensions de vapeur du dissolvant pur et de la dissolution à la même température.

Un ballon à pointe E contenant du mercure, qu'on peut descendre et monter à volonté, communique par un long tube de caoutchouc avec le tube de fer D et, par suite, avec la partie inférieure des tubes A, B, C; de sorte que l'on peut, à son gré, faire monter ou descendre le mercure dans ces trois tubes, par une manœuvre toute pareille à celle qui est usitée pour les pompes à mercure. Un robinet R permet d'intercepter toute communication entre le système des tubes A, B, C et le réservoir E (*fig.* 2).

C'est toujours par la partie supérieure qu'on fait pénétrer, dans les tubes B et C les liquides dont on veut mesurer les tensions de vapeur et ceux qui doivent simplement servir aux nettoyages; et c'est par la même voie qu'on les en fait sortir.

A cet effet, chacun des tubes B et C est terminé, à sa partie supérieure, par un tube demi-capillaire rodé F, de $0^m,01$ de longueur, surmonté d'un entonnoir et bouché avec une tige d'ivoire conique, qu'on peut enlever à volonté. Un peu de mercure placé dans les entonnoirs rend la fermeture tout à fait hermétique (*fig.* 3).

Pour boucher le sommet des tubes B et C, on peut, au lieu de tiges d'ivoire, employer des tiges de verre rodées à l'émeri, mais celles-ci ont l'inconvénient grave de se briser quelquefois. L'ivoire, légèrement ramolli à sa surface par les procédés connus, bouche avec autant de perfection et ne se casse jamais.

Pour faire pénétrer dans le tube C la dissolution dont on veut mesurer la tension de vapeur, et pour en chasser toute trace de gaz, on opère comme il suit : on commence

par laver l'intérieur du tube C avec une certaine quantité de cette dissolution, qu'on enlève ensuite avec une pipette et qu'on rejette. Après quoi, la tige d'ivoire étant enlevée et le mercure étant amené à la base de l'entonnoir, on

Fig. 2.

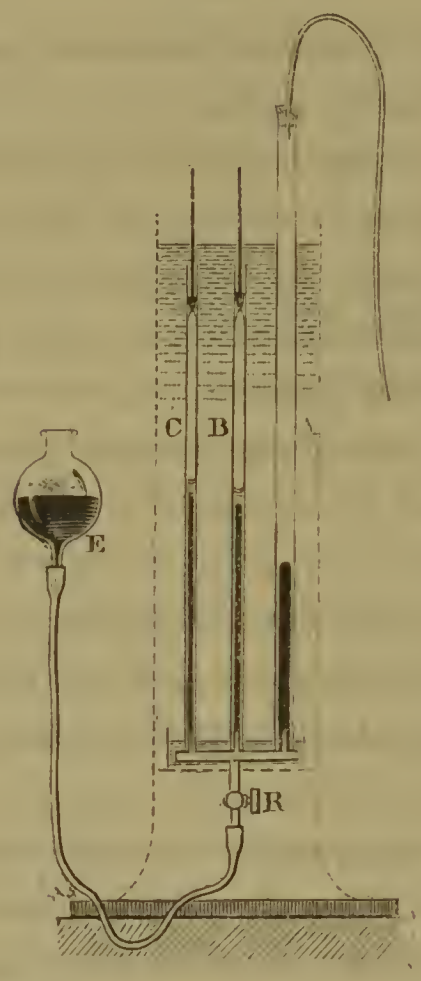


Fig. 3.

emplit celui-ci avec une nouvelle quantité de la même dissolution fraîche. En faisant baisser lentement le mercure dans le tube, on oblige cette dissolution à y descendre. Lorsqu'elle y occupe une hauteur de $0^m,03$ environ, et avant que l'air y ait pénétré, on bouche le tube avec la tige d'ivoire et l'on assure la fermeture avec un peu de mercure qu'on verse dans l'entonnoir.

Il faut maintenant expulser les gaz que le liquide peut renfermer. Pour cela, on fait baisser le mercure jusque vers le bas du tube C, et très généralement le liquide qui le surnage se met à bouillir. Après quelques minutes de

cette ébullition dans le vide, on fait remonter le mercure avec le liquide surnageant, jusqu'au haut du tube. Si alors on aperçoit une bulle de gaz à l'entrée du tube capillaire, on la fait sortir en soulevant la tige d'ivoire avec précaution, et l'on referme aussitôt. On recommence une seconde fois, si c'est nécessaire.

On opère exactement de la même manière pour introduire le dissolvant pur dans le tube B.

Quand les gaz sont bien complètement expulsés, les liquides ne se détachent plus qu'avec une grande difficulté du sommet des tubes. Après un contact un peu prolongé, l'adhérence est fréquemment capable de soutenir la colonne mercurielle à plus de $0^{m},60$ au-dessus de sa position normale. En général, le liquide quitte de lui-même le sommet des tubes au bout d'une dizaine de minutes, au plus.

Le système des tubes A, B, C, y compris le canal en fer D, qui réunit leurs parties inférieures, ainsi que la petite cuve à mercure où elles sont noyées, est logé dans une grande caisse en cuivre étamé (*fig.* 4 et 5) fermée en avant par une glace et contenant environ 30^{lit} d'eau distillée. Cette eau peut être chauffée au moyen de deux tuyaux verticaux H en cuivre qui traversent la caisse et dans chacun desquels est un brûleur de Bunsen. Un agitateur automatique L, mû par une turbine et produisant trente oscillations par minute, agite le bain d'une manière énergique et continue. Un régulateur y maintient une température constante. Toute la surface extérieure de la caisse, à l'exception de la partie de la glace utilisée comme regard, est recouverte de coton et de plusieurs doubles de carton d'amiante, destinés à empêcher le refroidissement.

Grâce à ces dispositions, la température du bain, même au voisinage de 100°, peut rester uniforme et fixe, à $\frac{1}{10}$ de

degré près, pendant des heures entières. La glace qui ferme la partie antérieure de la cuve est scellée avec du mastic

Fig. 4.

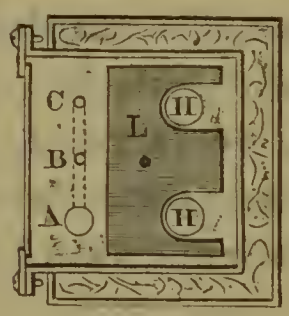


Fig. 5.

au minium, dans un cadre en fer maintenu en place par des boulons et qu'on peut enlever à volonté.

Primitivement, je me bornais à serrer cette glace entre deux cadres en fer dressés, après interposition de bandes de carton, comme faisait Regnault; mais j'ai dû y renoncer, parce que les glaces, ainsi comprimées et inégalement chauffées au milieu et sur les bords, se cassaient toutes, dès que l'eau du bain approchait de 100°. Avec la nouvelle disposition, cet accident ne se produit plus.

Toutes les hauteurs sont observées au moyen du cathétomètre. Cet instrument est solidement installé sur une colonne en maçonnerie, recouverte d'une plaque de fonte. La caisse portant les tubes barométriques est elle-même solidement établie sur une colonne semblable, de sorte que ces deux instruments sont, l'un par rapport à l'autre, dans une position invariable.

Pour distinguer et viser exactement le sommet du ménisque dans les différents tubes, on place immédiatement derrière eux de petits miroirs, fixés à l'extrémité inférieure de longues tiges de cuivre verticales, qu'on peut monter et descendre ou tourner à volonté, et qu'on dispose chaque fois dans les positions les plus convenables. Lorsqu'on a atteint la température à laquelle on veut faire les observations et qu'on en a reconnu la parfaite fixité, on amène les liquides au sommet des tubes B et C, et on les fait descendre et remonter plusieurs fois de suite, en vue de les bien mélanger. Des fils de platine pliés en zigzag, qu'on a introduits dans la partie supérieure des tubes et qui s'y maintiennent par leur élasticité, rendent cette agitation plus complète. Les liquides ayant été ainsi mélangés, on les amène dans des positions telles que la vapeur formée y occupe une longueur de $0^m,20$ environ, et cinq minutes après on procède aux observations. Les mesures se font alternativement dans le tube B et dans le tube C plusieurs fois de suite et de minute en minute, jusqu'à ce que les hauteurs successivement relevées dans un même tube se confondent à $\frac{1}{10}$ de millimètre près. Les

trois derniers résultats obtenus pour chaque tube sont seuls retenus et l'on en prend la moyenne. Immédiatement après, on observe la différence des niveaux du mercure dans les tubes B et A, et l'on mesure la pression de l'atmosphère naturelle ou artificielle, avec laquelle le tube A est en communication.

Quand toutes les observations sont terminées, on s'occupe de mesurer la valeur de la dépression causée dans les tubes B et C par la capillarité et par le poids du liquide qui surnage le mercure. Pour cela, après avoir soutiré l'eau de la cuve en quantité suffisante pour faire émerger les entonnoirs des tubes B et C, on vide ces entonnoirs à l'aide d'une pipette et on les sèche avec un rouleau de papier buvard. D'autre part, on met l'ouverture du tube A en communication avec l'atmosphère. Cela fait, on enlève les tiges d'ivoire qui bouchent les tubes B et C, et l'on amène les liquides qui y surnagent le mercure à peu près dans les mêmes positions que tout à l'heure. Enfin on détermine soigneusement les différences de hauteur du mercure dans le tube A et dans les tubes B et C. Comme les trois tubes A, B, C sont ouverts par le haut et en communication avec l'atmosphère, ces différences de niveau y sont exclusivement dues à la pression des liquides superposés et à la capillarité, et elles en donnent la mesure.

Soient, toutes corrections faites :

f la tension de vapeur du dissolvant pur, placé dans le tube B;

h la hauteur du mercure dans le tube B au-dessus du mercure dans le tube A;

d la hauteur mercurielle équivalente à la dissolution superposée au mercure dans le tube B et à la capillarité;

Π la pression de l'atmosphère en communication avec A.

Soient aussi f', h', d' les quantités correspondantes rela-

tives au tube C qui contient la dissolution. On a, pour la tension de vapeur du dissolvant pur, placé dans le tube B,

$$f = \mathrm{H} - k - d,$$

et pour la tension de vapeur de la dissolution placée dans le tube C

$$f' = \mathrm{H} - k' - d'.$$

Les dissolutions sur lesquelles portent les expériences sont, nous l'avons dit, préparées d'avance et leur composition est établie par synthèse. Cette composition n'est plus rigoureusement la même, au moment où l'on détermine leurs tensions de vapeur, puisque, alors, une certaine quantité du dissolvant en est séparée sous forme de vapeur; mais il est toujours aisé de rétablir, par le calcul, leur degré de concentration véritable. J'ai indiqué ailleurs comment on y parvient (ces *Annales*, novembre 1888). Dans la plupart des cas, d'ailleurs, cette correction n'atteint pas $\frac{1}{100}$ et on peut la négliger.

Le même appareil peut servir très longtemps sans être démonté. Une série d'expériences étant terminée, on soutire l'eau de la caisse au moyen d'un robinet S (*fig.* 4). On vide les entonnoirs des tubes B et C au moyen d'une pipette, et, après en avoir retiré les tiges d'ivoire, on y fait monter les liquides qui se trouvent dans les tubes. On enlève ces liquides à leur tour, après quoi on lave plusieurs fois l'intérieur des tubes au moyen d'alcool pur, qu'on introduit et qu'on enlève, toujours par le haut et de la même manière. L'alcool étant complètement évacué, on sèche les tubes en y faisant entrer et sortir de l'air plusieurs fois de suite, ce qui se fait en descendant et en montant alternativement le réservoir de mercure E. L'appareil est alors prêt à servir à d'autres déterminations.

Pour simplifier mes explications, j'ai supposé, dans ce

qui précède, que mon appareil ne renfermait que deux tubes à vapeur B et C. En réalité, il en renferme quatre; de cette manière, il est possible d'étudier simultanément, et sans beaucoup plus de peine, un plus grand nombre de dissolutions.

Degré d'approximation. — Les causes d'erreur provenant de la mesure même des hauteurs mercurielles sont les moins importantes et n'entachent guère que la diminution $f - f'$, entre la tension de vapeur f du dissolvant pur et la tension de vapeur f' du même dissolvant tenant une substance fixe en dissolution. Si, avec Regnault, on admet une erreur de $\frac{1}{10}$ de millimètre pour chaque visée, l'erreur possible peut s'élever, de ce chef, à $\frac{2}{10}$ de millimètre pour $f - f'$.

On peut admettre aussi, sans exagération, une autre erreur de $\frac{2}{10}$ de millimètre, résultant de l'inégalité de température des tubes, du défaut d'homogénéité des dissolutions, de la présence d'une trace de gaz; et cela porte à $\frac{4}{10}$ de millimètre l'erreur absolue possible dans la détermination de $f - f'$.

Essayons maintenant d'estimer l'erreur relative. Il résulte de mes recherches (*Comptes rendus*, 28 mai 1887) que si N est le nombre de molécules dissoutes dans 100 molécules de mélange, et si N n'excède pas 7 ou 8, on a toujours sensiblement, quels que soient les corps mélangés,

$$f - f' = 0{,}01 \times f \times N.$$

L'erreur relative, dans l'appréciation de $f - f'$, peut donc atteindre

$$\frac{0{,}4}{0{,}01 \times f \times N}$$

Pour que cette erreur relative soit aussi faible que possible, il faut que f et N soient aussi grands que possible,

c'est-à-dire que f soit voisin de $0^m,760$ et N voisin de 8. Dans ces conditions, l'erreur relative peut être réduite à $\frac{1}{150}$. C'est aussi ce qui résulte de la comparaison des expériences; mais il faut pour cela beaucoup de soins.

Il n'est pas inutile de rappeler que, dans la détermination de l'abaissement du point de congélation, la même approximation peut être aisément obtenue avec des dissolutions 5 fois plus étendues.

Méthodes dynamiques. — Théoriquement, la force élastique maxima de la vapeur d'un liquide porté à l'ébullition doit être égale à la pression qui s'exerce à la surface de ce liquide; pratiquement, il est loin d'en être ainsi. A moins de précautions spéciales, la température d'un liquide en ébullition varie à chaque instant, même lorsque rien ne change dans les dispositions de l'appareil; elle varie plus fortement encore quand on fait varier la nature du vase, la position, l'intensité de la flamme. Pour que l'ébullition soit *régulière,* c'est-à-dire pour qu'elle ait lieu exactement à la température à laquelle la tension maxima de la vapeur est égale à la pression atmosphérique, il faut, suivant les indications de M. Gernez, que le liquide soit en contact avec un gaz présentant une grande surface, sous un volume négligeable par rapport à celui de la vapeur. Cette condition peut être remplie de diverses manières.

Legrand l'a remplie autrefois (*Annales,* t. LIX, p. 422, 1835) dans ses expériences sur le point d'ébullition des dissolutions des sels dans l'eau, en introduisant dans ces liquides des lamelles de zinc. Alors, en effet, les dissolutions étaient en contact avec la couche mince et très étendue d'hydrogène, constamment entretenue à la surface du métal, et les bulles de vapeur, au contact de ce gaz, se produisaient régulièrement.

De mon côté, dans les premières expériences que j'ai faites sur la température d'ébullition des dissolutions des

sels dans l'eau (*Comptes rendus*, 22 juillet 1878), j'ai rendu l'ébullition régulière en plongeant dans les liquides deux lames de platine en communication avec les pôles d'une pile voltaïque de faible intensité. Dans cette circonstance, l'eau est faiblement décomposée et l'ébullition se produit régulièrement au contact des atmosphères gazeuses qui enveloppent les lames de métal.

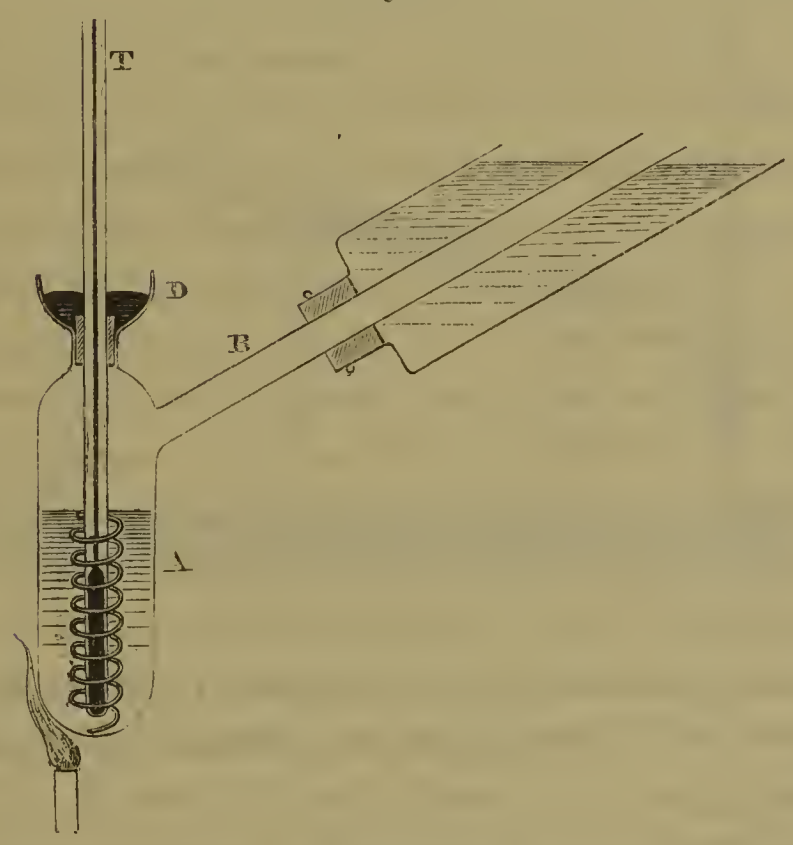
Mais ces procédés, bons pour les dissolutions aqueuses, cessent absolument d'être applicables aux dissolutions faites dans des liquides autres que l'eau, tels que l'éther, la benzine, l'alcool, etc., et j'ai dû me mettre en quête d'un moyen nouveau de produire, au sein d'un liquide quelconque, un gaz inerte présentant une très grande surface sous un volume négligeable. Ce moyen, je l'ai trouvé dans l'emploi du *palladium hydrogéné* au maximum par le procédé de Graham (*Association française, congrès d'Oran*, p. 67; 1888, et *Journal de Physique*, janvier 1889).

On enroule, en forme de ressort à boudin, à spires très écartées, un fil de palladium de $0^m,002$ de diamètre et de $0^m,50$ de long. On le charge d'hydrogène en l'employant comme électrode négative dans un voltamètre à eau acidulée, jusqu'à ce que l'hydrogène se dégage abondamment à sa surface. Après avoir lavé, essuyé et séché cette spirale, on l'introduit verticalement dans un flacon de verre mince, à fond rond, où se trouve le liquide dont on veut déterminer le point d'ébullition; puis, dans l'intérieur de la spirale, on place le réservoir d'un thermomètre. Le liquide étant chauffé à l'ébullition, on voit les bulles de vapeur se produire exclusivement et en abondance sur toute la surface du fil de palladium; en même temps, le thermomètre marque, à $\frac{1}{100}$ de degré près, la température pour laquelle la tension maxima de la vapeur du liquide est égale à la pression indiquée par le baromètre. Comme le palladium hydrogéné perd à chaque instant un peu d'hydrogène, son

action s'épuise à la longue, et plus ou moins vite, suivant la température de l'ébullition. Vers 100°, l'efficacité est complète pendant trente minutes environ. On s'aperçoit que l'action du palladium hydrogéné n'est plus suffisante à ce que des bulles de vapeur prennent naissance, de temps en temps, au contact du verre, en produisant un bruit sec; il faut alors remplacer la spirale épuisée de ce métal par une autre fraîchement hydrogénée. Quant à celle qui est devenue insuffisante, on la recharge d'hydrogène, comme il a été dit, pour l'employer de nouveau quand cela sera nécessaire. Les spirales de palladium employées à cet usage ne s'usent pas et peuvent servir indéfiniment. A défaut de palladium, on peut régulariser l'ébullition en couvrant le fond du vase avec un peu de mercure sur lequel on a jeté quelques pincées de sable grenu.

L'appareil qui sert pour les déterminations des tensions

Fig. 6.

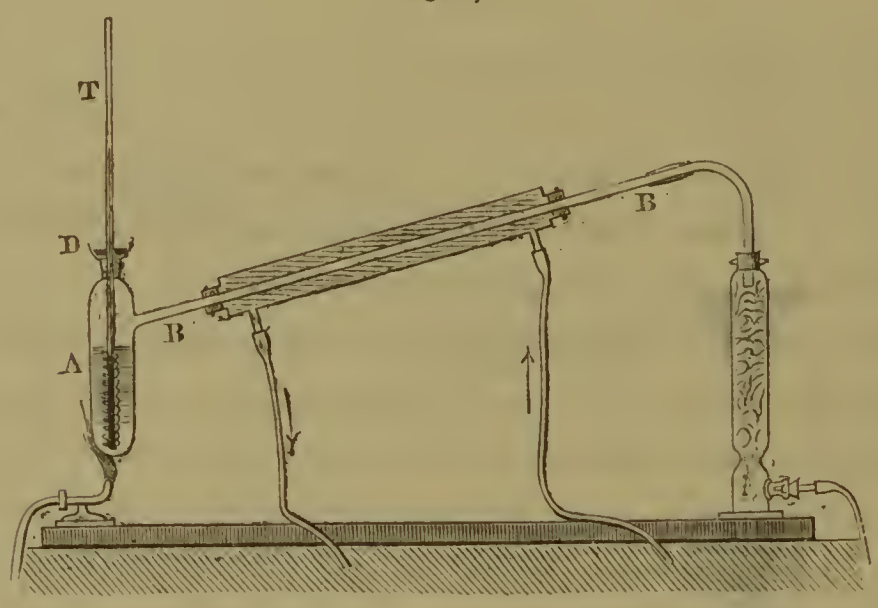


de vapeur, par ce procédé, est représenté (*fig.* 6) ci-dessus.

Il se compose d'une sorte de flacon en verre A, tubé latéralement, de $0^m,04$ de diamètre, à fond rond, et dont le col est surmonté d'un entonnoir D. Sa capacité est d'environ 100^{cc}. On y met une quantité suffisante du liquide volatil sur lequel on veut opérer et une spirale de palladium hydrogéné. On y fixe un thermomètre T, au moyen d'un bon bouchon de liège, percé d'un trou central pour la tige, et, si cela est nécessaire, on rend la fermeture hermétique au moyen d'un peu de mercure qu'on verse dans l'entonnoir D, en assez grande quantité pour couvrir complètement le bouchon.

La partie supérieure du corps du flacon est soudée, à angle aigu, avec un long tube de verre B, de 1^m environ de longueur et de $0^m,01$ de diamètre qui, dans la plus grande partie de sa longueur, est enveloppé par un manchon plein d'eau froide (*fig.* 7).

Fig. 7.



Une seconde tubulure latérale, non représentée dans la figure, sert à l'introduction des substances que l'on veut dissoudre.

L'extrémité du tube latéral B est mise en communication, par l'intermédiaire d'une éprouvette desséchante,

avec un grand réservoir d'air enveloppé d'eau et constituant une atmosphère artificielle, dont on peut faire varier la pression à volonté.

Les choses étant ainsi disposées, et le corps du flacon A étant, à l'exception du fond, complètement enveloppé d'amiante pour le protéger contre le refroidissement, on le chauffe avec la flamme d'un bec de gaz placé un peu de côté, jusqu'à ce que l'ébullition se produise abondamment, sans cependant qu'il y ait projection du liquide dans le tube latéral. Les vapeurs formées se condensent dans le tube refroidi B et refluent dans le flacon, de sorte que la concentration de la dissolution bouillante reste indéfiniment la même.

Comme l'ébullition est régulière, grâce au palladium hydrogéné, la tension de la vapeur, à la température de l'ébullition, est égale à la pression de l'atmosphère naturelle ou artificielle, en communication avec l'extrémité du tube B; et cette pression est exactement mesurée par un baromètre ou un manomètre, suivant les cas.

A l'aide de cet appareil, la différence $f - f'$ entre la tension de vapeur f d'un dissolvant pur et la tension de vapeur f' du même dissolvant tenant une substance fixe en dissolution, peut s'obtenir par deux méthodes.

Première méthode. — On note la température à laquelle se produit l'ébullition du dissolvant pur, sous une certaine pression f de l'atmosphère artificielle. Cela fait, on détermine, dans le même appareil, l'ébullition du même liquide tenant en dissolution une substance fixe. L'ébullition se produit toujours à une température plus élevée; mais il est possible, en diminuant graduellement la pression, de l'amener à se produire exactement à la même température. En ce moment, la pression f' de l'atmosphère artificielle indiquée par le manomètre est égale à la tension de vapeur de la dissolution, et la différence

$f - f'$ est la différence des tensions de vapeur du dissolvant pur et de la dissolution à température égale.

On remarquera que cette méthode est indépendante du degré d'exactitude du thermomètre employé. Elle m'a toujours donné de fort bons résultats.

Seconde méthode. — La seconde méthode, que je vais indiquer, exige que l'on connaisse la loi suivant laquelle la tension de vapeur d'un liquide varie avec la température, vers son point d'ébullition sous la pression atmosphérique.

On fait bouillir successivement, dans le même appareil, le dissolvant et la dissolution sous la pression atmosphérique. Dans ce cas, la tension f' de la dissolution bouillante est donnée par le baromètre et la tension f du dissolvant pur, à la même température, est indiquée par une table dressée d'avance.

Cette seconde méthode est, on le conçoit, moins exacte que la précédente; mais elle n'exige qu'un appareil extrêmement simple, qu'on peut trouver partout et, dans les laboratoires de Chimie, elle peut être d'une grande utilité.

Causes d'erreurs dans les méthodes dynamiques. — Une première cause d'erreur est dans les variations qui surviennent pendant l'ébullition, malgré l'emploi du mercure couvert de sable ou du palladium hydrogéné, dans la température indiquée par le thermomètre, si l'ébullioscope n'est pas suffisamment protégé contre le refroidissement.

Une seconde cause d'erreur résulte de ce qu'une partie de la tige du thermomètre n'est point à la température du liquide bouillant, mais à une température fort différente et qu'on ne saurait préciser. Cette cause d'erreur n'existe pas pour la première des deux méthodes dynamiques exposées ci-dessus et il suffit que la température de la tige du

thermomètre soit la même dans les deux expériences comparatives; pour que les résultats soient corrects. Elle est plus grande dans la seconde méthode, et il faut s'appliquer à la faire disparaître. On y réussit en employant des thermomètres spéciaux, construits et réglés de manière que, à la température de l'ébullition sous la pression atmosphérique des liquides étudiés, la partie de la colonne mercurielle non chauffée embrasse seulement quelques degrés.

Une troisième cause d'erreur, à laquelle on ne fait généralement pas assez attention, est le déplacement momentané du zéro, qui se produit dans tous les thermomètres, lorsque, après les avoir laissés longtemps à la température ordinaire, on les porte à une température notablement plus élevée. On l'évite en conservant le thermomètre dans une étuve, chauffée à peu près à la température d'ébullition du liquide que l'on étudie, pendant tout le temps qu'il n'est pas employé aux expériences.

Moyennant toutes ces précautions, la différence, entre les températures d'ébullition d'une dissolution et du dissolvant pur, peut être obtenue avec une approximation de $\frac{1}{50}$ de degré; mais il ne me paraît pas possible d'aller beaucoup au delà.

Degré d'approximation. — D'après ce qui précède, l'erreur commise dans la détermination de cette différence de température, qui comporte deux observations thermométriques, peut atteindre $\frac{1}{50}$ de degré, ce qui, lorsque l'ébullition a lieu sous la pression atmosphérique, correspond à une différence de tension $f - f'$ de $0^{mm},5$ environ. Si donc on veut, par ce moyen, obtenir une approximation relative de 0,01, il faut, en tenant compte des indications données plus haut, dissoudre 5 molécules de substance dans 100 molécules de dissolvant. On peut donc, malgré toutes les précautions indiquées, obtenir le même degré d'exactitude que par la méthode statique.

III. — Tension de vapeur des liquides a point d'ébullition élevé.

V. Regnault a publié les Tables des tensions maxima de vapeur d'un certain nombre de liquides, dont voici l'énumération : mercure, eau, alcool, alcool méthylique, éther, sulfure de carbone, essence de térébenthine, chloroforme, benzine, tétrachlorure de carbone, chlorure d'éthyle, bromure d'éthyle, iodure d'éthyle, acétone, bromure d'éthylène, trichlorure de phosphore, chlorure de cyanogène. Ces précieuses Tables ne sont malheureusement pas toujours suffisantes et, au cours de mes recherches, j'ai eu besoin de connaître, pour différentes températures, la tension de vapeur de plusieurs autres liquides à point d'ébullition élevé. Je les ai déterminées par la première méthode dynamique décrite plus haut, avec assez de soin, mais sans prétendre au degré de précision de V. Regnault.

Les courbes des forces élastiques trouvées par l'expérience ayant été soigneusement tracées, j'en ai déduit les forces élastiques de 10° en 10°, que je donne dans le Tableau ci-après.

Tension de vapeur de différents liquides en millimètres de mercure.

Température.	Acide acétique.	Aniline.	Nitrobenzine.	Benzoate d'éthyle.
°	mm	mm	mm	mm
30.....	32	»	»	»
40.....	41	»	»	»
50.....	67	»	»	»
60.....	95	»	»	»
70.....	140	»	»	»
80.....	217	22	»	»
90.....	314	34	13	»
100.....	442	54	20	18

Température.	Acide acétique.	Aniline.	Nitrobenzine.	Benzoate d'éthyle.
110°	611 mm	74 mm	31 mm	29 mm
120	819	108	51	43
130	1079	153	79	64
140	»	220	114	93
150	»	318	156	135
160	»	426	215	187
170	»	567	288	266
180	»	728	387	357
190	»	900	514	477
200	»	»	660	610
210	»	»	844	788

Tension de vapeur de l'acide acétique vers 120°
(*d'après* RAOULT *et* RECOURA).

Températures.	Tensions.	Températures.	Tensions.
115°	700,6 mm	120°	818,5 mm
116	722,5	121	844,2
117	745,2	122	871,0
118	768,4	123	898,2
119	792,8	124	925,6

Si l'on compare les tensions de vapeur de l'aniline, de la nitrobenzine, du benzoate d'éthyle, indiquées dans le Tableau ci-dessus, avec les tensions de vapeur de l'essence de térébenthine données par Regnault, on remarque le fait suivant : *il y a une différence presque constante entre les températures auxquelles chacun de ces liquides d'une part, et l'essence de térébenthine d'autre part, possèdent la même tension maxima de vapeur*. Les Tableaux suivants mettront ce fait en évidence.

Comparaison entre l'essence de térébenthine et l'aniline.

Tensions en millimètres.	Température d'ébullition. Essence de térébenthine.	Aniline.	Différence des températures.
mm	°	°	°
20.....	52	78	26
50.....	72	98	26
100.....	92	118	26
200.....	112	137	25
300.....	125	148	23
400.....	135	158	23
500.....	142	166	24
600.....	150	173	23
700.....	156	178	22
760.....	159	182	23
800.....	161	185	24

Comparaison entre l'essence de térébenthine et de la nitrobenzine.

Tensions en millimètres.	Températures d'ébullition de l'essence de térébenthine.	de la nitrobenzine.	Différence des températures.
mm	°	°	°
50.....	72	119	47
100.....	192	138	46
200.....	112	158	47
300.....	125	170	45
400.....	135	180	46
500	142	189	47
600.....	150	196	46
700.....	156	202	46
760.....	159	206	47
800.....	161	207	46

Comparaison entre l'essence de térébenthine et le benzoate d'éthyle.

Tensions en millimètres.	Températures d'ébullition de l'essence de térébenthine.	Températures d'ébullition du benzoate d'éthyle.	Différence des températures.
mm	°	°	°
50.....	72	122	50
100.....	192	141	49
200.....	112	161	50
300.....	125	173	48
400.....	135	184	50
500.....	142	192	50
600.....	150	199	49
700.....	156	206	50
760.....	159	210	51
800.....	161	211	50

Il résulte évidemment de ces Tableaux que les tensions de vapeur maxima de l'essence de térébenthine, de l'aniline, de la nitrobenzine et du benzoate d'éthyle varient presque exactement de la même manière avec la température; en d'autres termes, si l'on compte les températures en abscisses et les tensions en ordonnées, on obtient pour chacun de ces liquides une courbe capable de venir, par un simple glissement parallèle aux abscisses, se superposer à chacune des trois autres.

Le même résultat peut encore s'exprimer en disant : *A des distances égales de leur point d'ébullition sous la pression atmosphérique, tous les liquides en question possèdent sensiblement la même tension de vapeur.* C'est la loi bien connue de Dalton.

V. Regnault a fait remarquer que cette loi de Dalton ne s'applique que très imparfaitement aux liquides dont le point d'ébullition est inférieur à celui de l'eau, et sur lesquels ont porté presque toutes ses expériences. Nous

voyons ici que les écarts signalés par cet illustre physicien ne se produisent pas toujours, et qu'ils disparaissent même, à peu près complètement, pour les liquides à point d'ébullition élevé. C'est un fait très important et qui peut être mis à profit pour construire, avec une exactitude suffisante dans beaucoup de cas, les courbes des tensions de vapeur des liquides à point d'ébullition élevé, d'après la seule connaissance de leur température d'ébullition sous la pression atmosphérique.

IV. — Influence de la température sur la tension de vapeur des dissolutions.

Il résulte des expériences de Von Babo (*Jahresber. f. Chem.*, Bd 1 et 10; 1847 et 1857) et de Wüllner (*Pogg. Ann.*, Bd 103 et 110; 1860) que le rapport $\frac{f'}{f}$, qui existe entre la tension de vapeur f' d'une dissolution d'un sel dans l'eau et la tension de vapeur f de l'eau pure, est sensiblement indépendant de la température. Il résulte également des nombreuses expériences de M. Tammann (*Wied. Ann.*, t. XXIV; 1885) que, si le rapport $\frac{f'}{f}$ varie avec la température pour quelques dissolutions aqueuses, il en est sensiblement indépendant pour la plupart des autres et, en particulier, pour les dissolutions de chlorure, de bromure, d'iodure, de sulfocyanure de potassium, de chlorure de sodium, d'azotates de soude, de magnésie, de sulfate d'alumine, etc. Le même fait ressort des expériences de M. Emden (*Wied. Ann.*, t. XXXI; 1887). C'est évidemment là la règle générale pour les dissolutions aqueuses, et, s'il y a des exceptions, elles peuvent être attribuées à des changements dans la constitution moléculaire du corps dissous ou du dissolvant.

La question n'ayant jamais été abordée pour les dissolutions faites dans d'autres dissolvants que l'eau, j'ai dû m'en

occuper. J'ai d'abord cherché ce que devient le rapport $\frac{f'}{f}$ pour les dissolutions faites dans l'*éther*, quand on fait varier la température, et j'ai trouvé qu'il reste constant à $\frac{1}{200}$ près, de 0° à 21° (ces *Annales*, 6e série, t. XV; 1888). Plus tard, au moyen de l'appareil perfectionné pour la méthode statique, décrit plus haut, j'ai refait les mêmes recherches dans de meilleures conditions et sur d'autres liquides. Voici le détail des expériences faites spécialement dans le but de déterminer l'influence de la température sur la différence relative de tension $\frac{f-f'}{f}$.

Dans les Tableaux ci-après, t est la température de la dissolution, f' la tension de vapeur de cette dissolution, f la tension de vapeur du dissolvant pur à la même température.

Mélange de 24gr,88 *de diphénylamine et de* 100gr *de benzine.*

t.	f.	f'.	$\frac{f-f'}{f} \times 100$.
80°,7.....	760mm,2	685mm,1	9,87
40,2.....	185,9	168,0	9,65

Mélange de 16gr,469 *de nitrobenzine et de* 100gr *de benzine.*

t.	f.	f'.	$\frac{f-f'}{f} \times 100$.
81,85.....	819,1	747,4	8,75
40,7.....	191,0	174,9	8,43

Mélange de 14gr *d'acide benzoïque et de* 100gr *de benzine.*

t.	f.	f'.	$\frac{f-f'}{f} \times 100$.
90,20....	1015,1	970,9	4,35
80,13....	750,2	717,0	4,40
60,40....	396,4	379,5	4,26

Mélange de 32gr,14 *d'azotate de chaux et de* 100gr *d'alcool.*

t.	f.	f'.	$\frac{f-f'}{f} \times 100$.
0	mm	mm	
79,32....	819,2	749,1	8,55
60,20....	305,6	279,5	8,50

Mélange de 13gr,351 *d'acide benzoïque et de* 100gr *d'acide acétique.*

t.	f.	f'.	$\frac{f-f'}{f} \times 100$.
109,1.....	593,0	531,3	10,41
80,7.....	221,0	199,4	9,77

Quoique, dans plusieurs de ces expériences, la variation de température ait été jusqu'à 30°, les différences relatives de tension de vapeur sont restées les mêmes à 3 pour 100 près. Les écarts observés sont donc de l'ordre des erreurs expérimentales, et l'on peut conclure de l'ensemble des faits précédents que, *pour chacune des dissolutions étudiées, la différence relative de tension de vapeur* $\frac{f-f'}{f}$ *est pratiquement indépendante de la température.*

Plus généralement, en tenant compte des faits observés par Wüllner, Tammann et autres, relativement aux dissolutions aqueuses, on peut dire :

Dans la grande majorité des cas, la diminution relative de tension de vapeur d'une dissolution reste sensiblement la même à toute température, quel que soit le dissolvant employé.

V. — Relation entre la diminution relative de tension de vapeur et l'abaissement du point de congélation des dissolutions.

Les calculs de M. Guldberg (*Comptes rendus*, t. LXX, p. 1349; 1870), de Kolacek (*Wied. Ann.*, t. XV; 1882), de M. Van't Hoff (*Mémoires de l'Académie des Sciences*

de Suède, t. XXI, n° 17; 1886) s'accordent pour montrer qu'entre la diminution relative de tension de vapeur, et l'abaissement du point de congélation d'une même dissolution aqueuse, il doit y avoir un rapport constant et égal à 105, quand on les exprime en unités ordinaires, c'est-à-dire que,

C étant l'abaissement du point de congélation d'une dissolution aqueuse en degrés centigrades;

$\frac{f-f'}{f}$ étant sa diminution relative de tension de vapeur, en millimètres de mercure;

P étant le poids de substance fixe dissoute dans 100^{gr} d'eau,

on doit avoir

$$\frac{C}{P} = 105 \times \frac{f-f'}{fP}.$$

M. Guldberg qui, le premier, est arrivé à cette conclusion pour les dissolutions aqueuses étendues, à la condition qu'elles suivent à la fois la loi de Blagden et la loi de Wüllner, a recherché jusqu'à quel point elle pouvait être vérifiée par les données expérimentales que l'on possédait à cette époque (1870). Il a, à cette occasion, dressé le Tableau suivant :

Corps dissous dans l'eau.	$\frac{f-f'}{fP}$ d'après Wüllner.	$\frac{C}{P}$ d'après Rüdorff.
NaCl	0,601	0,600
KCl	0,390	0,443
Na^2SO^4	0,236	0,297
K^2SO^4	0,383	0,201
$NaAzO^3$	0,315	0,370
$KAzO^3$	0,196	0,267

Il n'en a rien conclu; et, en effet, les cas de concordance

n'y sont guère plus nombreux que les cas de discordance et peuvent, au même degré, être considérés comme fortuits.

En 1878, sans connaître le travail de M. Guldberg (ce qui m'excuse de ne l'avoir pas cité, sans m'en enlever le regret), j'ai comparé les points de congélation et les tensions de vapeur des solutions aqueuses de 19 sels anhydres (*Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 167). Les résultats de mes expériences, rapportées au commencement du présent Mémoire, sont conformes aux prévisions de ce savant.

Plus tard, j'ai fait des expériences semblables sur des dissolutions aqueuses de matières organiques fixes, telles que l'acide tartrique, le glucose, l'acide citrique, le sucre de canne, l'urée (*Comptes rendus*, t. CIV; 23 mai 1887), et de l'ensemble de ces résultats, j'ai tiré la conclusion suivante : *Pour les dissolutions aqueuses étendues, de même nature et de même concentration, le nombre qui exprime la diminution relative de tension de vapeur est toujours à peu près la centième partie de celui qui exprime l'abaissement du point de congélation.*

Ce résultat a été vérifié par M. Tammann (*Mém. de l'Acad. imp. des Sc. de St-Pétersbourg;* octobre 1887), qui a pris la peine de mesurer les diminutions relatives de tension d'une foule de dissolutions aqueuses et qui les a comparées aux abaissements du point de congélation trouvés par M. Rüdorff, par M. de Coppet et par moi-même. Il résulte même de l'ensemble des expériences très complètes de cet habile observateur que, dans la grande majorité des cas, l'abaissement du point de congélation des dissolutions aqueuses est un peu supérieur au centuple de la diminution relative de tension de vapeur, conformément aux prévisions de la théorie de Guldberg.

Il était intéressant de rechercher si la même loi se vérifierait pour d'autres dissolvants, également faciles à congeler et à vaporiser, et, dans ce but, j'ai fait des expériences

sur les dissolutions faites dans la *benzine* (*Comptes rendus*; 23 mai 1887) et dans l'acide *acétique* (*Comptes rendus*; 24 février 1890).

Le Tableau ci-après résume quelques-uns des résultats obtenus avec la benzine, les tensions de vapeur ayant été prises vers 80° :

Corps dissous dans la benzine.	Poids de substance dans 100gr de benzine.	Valeur du rapport $\frac{Cf}{f-f'}$
Naphtaline.....	10,21	64
Nitrobenzine.....	11,82	62
Benzoate d'éthyle.....	9,55	63
Acide benzoïque.....	4,62	64

Il résulte évidemment de là qu'il y a, entre l'abaissement du point de congélation C et la diminution rotative de tension $\frac{f-f'}{f}$, un rapport sensiblement constant et toujours voisin de 63, pour toutes les dissolutions faites dans la benzine.

M. Recoura et moi, nous avons pensé que des expériences semblables, sur des dissolutions faites dans l'*acide acétique*, présenteraient un intérêt spécial, à cause de l'anomalie bien connue que présente la densité de vapeur de ce corps à son point d'ébullition. On sait, en effet, par les expériences de M. Cahours (*Comptes rendus*, t. XIX, p. 771, et t. XX, p. 51), que la densité de vapeur de l'acide acétique est alors $\frac{3}{2}$ de sa densité normale.

N'ayant pas réussi à déterminer directement, avec une précision suffisante, la diminution relative de tension et l'abaissement du point de congélation sur les mêmes dissolutions acétiques, nous avons fait plusieurs déterminations de chaque espèce sur des dissolutions de même nature, mais de concentration différente. Nous avons eu ainsi toutes les données nécessaires pour ramener, par le

calcul, les résultats à ce qu'ils auraient été si l'on avait opéré directement sur des dissolutions renfermant 1^{gr} de substance fixe sur 100^{gr} d'acide acétique.

Voici quelques-uns de ces résultats :

Corps dissous dans l'acide acétique.	Poids de substance dans 100^{gr} d'acide acétique (par le calcul).	$\frac{Cf}{f-f'}$
	gr	
Acide picrique	1	39
Acide benzoïque	1	41
Acétate de potasse	1	40
Diphénylamine	1	39

Ainsi, malgré la constitution spéciale de la vapeur formée, le rapport entre l'abaissement du point de congélation C et la diminution relative de tension de vapeur $\frac{f-f'}{f}$ est, encore ici, sensiblement indépendant de la nature et de la proportion de substance dissoute. Il est cependant à remarquer que ce rapport n'est pas le même pour les dissolutions faites dans la benzine et dans l'acide acétique; c'est là le seul effet résultant de l'anomalie présentée par la densité de vapeur.

Il résulte de ces expériences, où les circonstances ont été aussi différentes que possible, que :

Il y a un rapport constant entre l'abaissement du point de congélation et la diminution relative de tension de vapeur, pour toutes les dissolutions faites dans un même dissolvant.

Les écarts observés proviennent de ce que, les points de congélation et les tensions de vapeur étant pris à des températures notablement différentes, certains corps dissous peuvent bien ne plus être au même état dans les deux cas.

VI. — Influence du degré de concentration sur la tension de vapeur des dissolutions.

D'après Blagden, l'abaissement du point de congélation C d'une dissolution saline est proportionnel au poids P de sel anhydre dissous dans 100^{gr} d'eau, de sorte que

$$\frac{C}{P} = b,$$

b étant une quantité constante pour chaque sel.

La loi de Blagden souffre de très nombreuses exceptions, même pour les dissolutions étendues : tantôt le rapport $\frac{C}{P}$ diminue avec la concentration, et tantôt il augmente. Dans le cas où $\frac{C}{P}$ est croissant, les écarts disparaissent, d'après Rüdorff et de Coppet, quand on admet que le sel dissous est combiné avec un certain nombre de molécules d'eau ; mais lorsque $\frac{C}{P}$ est décroissant, ils persistent, malgré toutes les hypothèses qu'on peut faire sur la constitution des corps dissous. Il faut les accepter et, comme je l'ai montré (ces *Annales*, 6e série, t. VIII ; juillet 1886), remplacer la loi de Blagden par la suivante : *Pour toutes les dissolutions étendues de même nature, la variation du rapport* $\frac{C}{P}$ *est proportionnelle à la concentration* P, *ou à l'abaissement* C, ce que l'on exprime ainsi

$$\frac{C}{P} = b + aP,$$

b et a étant des quantités constantes pour chaque corps dissous dans l'eau.

D'après ce que nous avons vu plus haut, le rapport

$\frac{Cf}{f-f'}$, entre l'abaissement C du point de congélation et la diminution relative de tension de vapeur $\frac{f-f'}{f}$, est constant pour toutes les dissolutions de même nature, quel que soit leur degré de concentration. La loi de Blagden étant inexacte dans la plupart des cas, celle de Wüllner, qui n'en est que l'application aux tensions de vapeur, l'est également, et il est nécessaire de la modifier de la même manière, en disant : *Dans les dissolutions étendues de même nature, le quotient de la diminution relative de tension* $\frac{f-f'}{f}$ *par le poids* P *de substance fixe contenue dans* 100^{gr} *de dissolvant, varie proportionnellement à la concentration* P, de sorte que

$$(1) \qquad \frac{f-f'}{fP} = b + aP,$$

b et a ne dépendant que de la nature du dissolvant et du corps dissous ; c'est-à-dire que, si l'on compte $\frac{f-f'}{fP}$ en ordonnées et P en abscisses, les valeurs de $\frac{f-f'}{fP}$ sont sur une droite, plus ou moins inclinée sur l'axe des abscisses.

Ce résultat est indiqué par les expériences de Wüllner lui-même. Il est également indiqué par les nombreuses expériences de M. Tammann (*Mém. de l'Académie des Sciences de St-Pétersbourg*, 6e série, t. XXXV, n° 9 ; 1887).

Les savants qui, avant moi, ont étudié l'influence du degré de concentration des dissolutions sur la tension de leurs vapeurs, ont tous fait porter leurs recherches sur les dissolutions des sels dans l'eau ; c'était un mauvais moyen pour arriver à la connaissance des lois générales qui gouvernent le phénomène, parce que, comme je l'ai montré (*loc. cit.*), les sels dissous dans l'eau présentent une

constitution toute spéciale et en modifient les propriétés physiques d'une manière particulièrement compliquée. L'abaissement du point de congélation suit des lois beaucoup plus simples, lorsque les substances dissoutes sont de nature organique. Il y avait donc tout lieu de penser qu'il en serait de même de la diminution relative de tension de vapeur, et c'est pour cette raison que j'ai principalement fait porter mes expériences sur les substances de cette catégorie. Pour pouvoir élucider complètement la question, j'ai fait porter mes études sur des mélanges de liquides fixes et de liquides volatils, capables de se dissoudre mutuellement en toutes proportions.

Déjà, j'ai publié les résultats de mes recherches sur les tensions de vapeur des dissolutions obtenues en mélangeant différentes substances, relativement fixes, avec l'éther; mais, comme je l'ai fait remarquer, quelques points, relatifs aux dissolutions extrêmement étendues ou extrêmement concentrées, n'avaient pu être complètement éclaircis. Depuis lors, pour lever tous les doutes, j'ai repris ces déterminations, toujours par la méthode statique, mais avec l'appareil perfectionné décrit plus haut et qui comporte un plus grand degré d'exactitude. En outre, j'ai fait d'autres séries d'expériences analogues, sur divers mélanges de substances fixes avec le sulfure de carbone, la benzine, l'alcool, l'acide acétique. Je vais les exposer.

Comme il importe, avant tout, de montrer l'insuffisance ordinaire de la loi classique de Wüllner, je disposerai les Tableaux suivants de manière à mettre ce fait en évidence.

Dans ces Tableaux,

f est la tension de vapeur du dissolvant pur à une certaine température;

f' est la tension de vapeur du mélange à la même température;

P le poids de substance fixe contenue dans 100^{gr} de dissolvant volatil.

La première colonne indique les poids P.

La deuxième colonne indique les valeurs de la diminution relative de tension de vapeur $\frac{f-f'}{f}$ multipliée par 100.

La troisième colonne donne les valeurs du quotient $\frac{f-f'}{fP}$ multiplié par 100, obtenu en divisant la diminution relative de tension précédente par P.

Mélanges d'essence de térébenthine et d'éther

(température des expériences : 20° environ).

P.	$\frac{f-f'}{f} \times 100$.	$\frac{f-f'}{fP} \times 100$.
gr 11,346	6,0	0,529
25,277	11,9	0,471
56,00	21,9	0,391
101,16	32,4	0,320
169,17	43,8	0,259
278,27	55,9	0,199
536,4	70,0	0,130
1186,7	83,2	0,070
3280,9	91,8	0,028

Mélanges de benzoate d'éthyle et d'éther

(température des expériences : 20° environ).

P.	$\frac{f-f'}{f} \times 100$.	$\frac{f-f'}{fP} \times 100$.
gr 11,443	4,85	0,466
21,547	9,1	0,432
75,344	24,8	0,329
228,44	47,2	0,207
306,28	54,3	0,177
624,5	69,8	0,111
1266,1	81,5	0,064
2536,4	88,7	0,034

Mélanges de nitrobenzine et d'éther

(même température : environ 20°).

P.	$\frac{f-f'}{f} \times 100.$	$\frac{f-f'}{fP} \times 100.$
gr 5,140.....	2,73	0,531
10,618.....	5,04	0,474
36,384.....	14,24	0,391
89,558.....	25,60	0,286
188,82.....	38,1	0,202
424,25.....	55,6	0,131
771,24.....	67,9	0,088
1936,2.....	81,5	0,042

Mélanges de benzoate d'éthyle et de sulfure de carbone

(température des expériences : 40° environ).

P.	$\frac{f-f'}{f} \times 100.$	$\frac{f-f'}{fP} \times 100.$
gr 6,420.....	2,95	0,459
16,555.....	6,66	0,402
32,584.....	11,14	0,342
48,417.....	14,91	0,307
165,69.....	34,73	0,209
239,63.....	43,05	0,180
407,56.....	55,98	0,137
630,53.....	65,78	0,104
990,19.....	75,10	0,076
3150,7.....	87,04	0,027

Mélanges de naphtaline et de benzine

(vers 60°).

P.	$\frac{f-f'}{f} \times 100.$	$\frac{f-f'}{fP} \times 100.$
gr 7,374.....	4,39	0,598
15,27.....	9,00	0,589
31,77.....	16,21	0,510
56,61.....	25,22	0,445
103,92.....	37,7	0,363
177,77.....	50,0	0,281

P.	$\frac{f-f'}{f} \times 100$	$\frac{f-f'}{fP} \times 100.$
gr		
267,12.....	59,4	0,222
688,3.....	77,6	0,112
922,6.....	81,7	0,088
1819,1.....	89,1	0,049
1597,7.....	92,3	0,058

Mélanges de benzoate d'éthyle et d'alcool

(vers 60°).

P.	$\frac{f-f'}{f} \times 100.$	$\frac{f-f'}{fP} \times 100.$
gr		
18,32.....	5,2	0,284
39,90.....	10,0	0,250
84,56.....	18,9	0,223
180,0.....	32,5	0,180
328,9.....	44,8	0,136
784,3.....	63,6	0,085
1986,0.....	80,6	0,040
3830,8.....	87,9	0,022

On voit, par ces Tableaux, que le rapport $\frac{f-f'}{fP}$ qui, d'après la loi de Wüllner, devrait rester constant, varie, en effet, assez peu tant que les dissolutions sont étendues; par contre, dès que les dissolutions ont atteint un certain degré de concentration, ce rapport diminue avec une rapidité de plus en plus grande et finit par se réduire à la vingt-cinquième partie de sa valeur initale, ou moins encore.

Pour les dissolutions concentrées, les diminutions relatives de tension ne sont donc pas proportionnelles au poids de substance fixe contenue dans un poids constant de dissolvant volatil.

Elles ne sont pas non plus proportionnelles au poids de substance fixe contenue, soit dans un poids constant, soit dans un volume constant de dissolution, ainsi que je m'en

suis assuré. Par contre, *elles sont, entre des limites de concentration fort étendues, sensiblement proportionnelles au nombre de molécules de substance fixe contenues dans* 100 *molécules de mélange*. Soient

M le poids moléculaire, n le nombre de molécules;
P le poids de la substance fixe dissoute;
M′ le poids moléculaire, n' le nombre de molécules;
100 le poids du dissolvant volatil.

Le nombre de molécules fixes contenues dans 100 molécules de mélange est

$$(2) \qquad \frac{n}{n+n'} \times 100 = \frac{PM'}{100.M + PM'} \times 100.$$

Il s'agit de montrer que, tant que le corps fixe n'est pas prédominant à l'excès, la diminution relative de tension $\frac{f-f'}{f}$ est sensiblement proportionnelle au rapport $\frac{n}{n+n'}$, entre le nombre n de molécules fixes dissoutes et le nombre total $n+n'$ des molécules du mélange, de sorte que

$$(3) \qquad \frac{f-f'}{f} \times \frac{n+n'}{n} = k,$$

k étant constant pour tous les mélanges de même nature. C'est à quoi nous parviendrons au moyen des Tableaux suivants.

Les résultats indiqués dans ces Tableaux sont calculés au moyen des mêmes données expérimentales que ceux qui précèdent; f y est toujours la tension de vapeur du dissolvant pur, et f' la tension de vapeur de la dissolution, à la même température.

Mélanges d'essence de térébenthine et d'éther
(vers 20° environ).

$\frac{n}{n+n'} \times 100.$	$\frac{f-f'}{f} \times 100.$	$\frac{n}{n+n'} k \times 100.$ ($k = 0,95$)	$\frac{f-f'}{f} \times \frac{n+n'}{n}.$
5,811	6,0	5,520	1,022
12,12	11,9	11,51	0,981
23,31	21,9	22,14	0,939
35,44	32,4	33,67	0,914
47,91	43,8	45,51	0,916
60,20	55,9	57,19	0,930
74,5	70,0	70,77	0,943
86,6	83,2	82,21	0,963
94,7	91,8	89,98	0,968.

Mélanges de benzoate d'éthyle et d'éther
(vers 20°).

$\frac{n}{n+n'} \times 100.$	$\frac{f-f'}{f} \times 100.$	$\frac{n}{n+n'} k \times 100.$ ($k = 0,90$)	$\frac{f-f'}{f} \times \frac{n+n'}{n}.$
4,9	4,85	4,41	0,990
9,6	9,3	8,64	0,971
27,1	24,8	24,39	0,915
53,0	47,2	47,70	0,895
60,3	54,3	54,27	0,900
75,5	69,8	67,95	0,925
86,2	81,5	77,58	0,945
92,6	88,7	83,34	0,958

Mélanges de nitrobenzine et d'éther
(vers 20°).

$\frac{n}{n+n'} \times 100.$	$\frac{f-f'}{f} \times 100.$	$\frac{n}{n+n'} k \times 100.$ ($k = 0,73$)	$\frac{f-f'}{f} \times \frac{n+n'}{n}.$
3,1	2,73	2,26	0,880
5,99	5,04	4,37	0,840
17,9	14,24	13,13	0,794
35,5	25,60	25,92	0,721
53,2	38,10	38,11	0,716
75,9	55,61	55,41	0,732
84,0	67,9	61,32	0,810
92,1	81,5	67,23	0,885

Mélanges de benzoate d'éthyle et de sulfure de carbone

(vers 40°).

$\frac{n}{n+n'} \times 100.$	$\frac{f-f'}{f} \times 100.$	$\frac{n}{n+n'} k \times 100.$ ($k = 0,80$)	$\frac{f-f'}{f} \times \frac{n+n'}{n}.$
3,15	3,95	2,52	0,935
7,73	6,66	6,18	0,862
14,17	11,14	11,34	0,786
19,64	14,91	15,71	0,759
45,64	34,73	36,51	0,761
54,83	43,05	43,86	0,785
67,36	55,98	53,89	0,831
76,05	65,78	60,84	0,865
83,35	75,10	66,68	0,901
94,1	87,04	75,28	0,925

Mélanges de naphtaline et de benzine

(vers 60°).

$\frac{n}{n+n'} \times 100.$	$\frac{f-f'}{f} \times 100.$	$\frac{n}{n+n'} k \times 100.$ ($k = 0,97$)	$\frac{f-f'}{f} \times \frac{n+n'}{n},$
4,30	4,39	4,17	1,020
8,91	9,00	8,64	1,011
16,22	16,21	15,73	1,000
25,65	25,22	24,88	0,982
38,77	37,70	37,60	0,964
52,00	50,0	50,44	0,960
61,94	59,4	60,08	0,559
80,76	77,6	78,34	0,961
84,91	81,7	82,35	0,962
91,73	89.1	88,98	0,973
94,11	92,3	91,20	0,981

Mélanges de benzoate d'éthyle et d'alcool
(vers 60°).

$\frac{n}{n+n'} \times 100.$	$\frac{f-f'}{f} \times 100.$	$\frac{n}{n+n'} k \times 100.$ ($k = 0,90$)	$\frac{f-f'}{f} \times \frac{n+n'}{n}.$
5,33	5,20	4,80	0,975
10,91	10,00	9,82	0,916
20,60	18,9	18,54	0,917
35,57	32,5	33,01	0,913
50,22	44,8	45,20	0,892
70,7	63,6	63,63	0,900
85,9	80,6	77,31	0,938
92,1	87,9	82,89	0,965

Un calcul tout semblable à celui que j'ai développé dans mon Mémoire sur les tensions de vapeur des dissolutions éthérées, montre que, pour chacun des mélanges précédents, la tension de vapeur du corps considéré comme fixe, et dont le Tableau de la page 318 donne ou permet de calculer la valeur réelle, est sans influence sensible sur les résultats; il est, en partie, rapporté à la fin de ce Mémoire.

Les résultats qui viennent d'être exposés donnent lieu aux remarques suivantes :

1° Les valeurs de $\frac{n}{n+n'} k\,100$ (colonne 3), tant qu'elles ne dépassent pas 70, sont généralement fort rapprochées de celles du rapport $\frac{f-f'}{f}\,100$ (colonne 2); en d'autres termes, *pour toutes les dissolutions qui renferment de* 15 *à* 70 *molécules de substance fixe pour* 100 *molécules de mélange, la diminution relative de tension de vapeur diffère peu du produit qu'on obtient en multipliant le nombre de molécules de substance fixe contenues dans* 100 *molécules de mélange, par un coefficient* k, *constant pour chaque sorte de mélange;* de

sorte que l'on a approximativement entre ces limites de concentration

$$(3) \qquad \frac{-f'}{f} \times \frac{n+n'}{n} = k.$$

Il est à remarquer que le coefficient k, dans les mélanges précédents, ne varie que de 0,97 à 0,73 et est, par conséquent, toujours voisin de l'unité.

2° Pour les dissolutions relativement étendues et dans lesquelles $\frac{n}{n+n'} + 100 < 15$, les résultats sont exprimés par

$$(4) \qquad \frac{f-f'}{f} \times \frac{n+n'}{n} = k\left(1 + a\frac{n}{n+n'}\right),$$

k et a étant des coefficients constants pour chaque espèce de mélange.

3° Pour chaque espèce de mélange, *et quelles que soient les proportions relatives des substances mélangées,* le rapport $\frac{f-f'}{f}\,\frac{n+n'}{n}$ (colonne 4) est toujours voisin de l'unité. En effet, lorsque la concentration passe d'une valeur extrême à l'autre, ce rapport varie seulement :

Pour les mélanges d'essence de térébenthine et d'éther	de 1,032 à 0,914
Pour les mélanges de benzoate d'éthyle et d'éther	de 1,06 à 0,895
Pour ceux de nitrobenzine et d'éther	de 0,929 à 0,716
Pour les mélanges de benzoate d'éthyle et de sulfure de carbone	de 0,940 à 0,759
Pour les mélanges de naphtaline et de benzine	de 1,02 à 0,96
Pour les mélanges de benzoate d'éthyle et d'alcool	de 0,975 à 0,892

Ce fait, extrêmement remarquable, est de nature à faire croire qu'en principe $k = 1$ et que la loi élémentaire qui régit le phénomène, au milieu d'influences perturba-

trices d'ordre secondaire, est exprimée, pour une concentration quelconque, par la relation

$$(5) \qquad \frac{f-f'}{f}\,\frac{n+n'}{n} = 1.$$

Les écarts qui existent entre les résultats observés sur les mélanges précédents et les résultats calculés au moyen de la formule (5) sont toujours en moins, et ils atteignent généralement leur maximum pour $n = n'$. Si les dissolutions sont étendues, les premiers membres des équations (3) et (4) se confondent et l'on trouve sensiblement $k = 1$ pour tous les mélanges étudiés. Nous reviendrons plus loin sur ce fait important.

Remarquons que si un sel dissous, primitivement à l'état anhydre, vient à se combiner avec 1 molécule d'eau, le nombre n des molécules dissoutes ne change pas, mais que, par contre, le nombre des molécules de l'eau dissolvante devient $n' - n$. L'expression précédente (5) peut donc, toutes réductions faites, prendre alors la forme suivante

$$(6) \qquad \frac{f-f'}{f} \times \frac{n'}{n} = 1;$$

c'est-à-dire que, dans cette supposition, la diminution relative de tension est, *en apparence*, proportionnelle au poids de substance fixe dissoute dans un poids d'eau constant. C'est la loi de Wüllner.

On voit que la loi de Wüllner peut s'observer, *en apparence*, si un corps, que l'on suppose exister dans l'eau à l'état anhydre, y existe, en réalité, à l'état hydraté. C'est probablement par suite d'une erreur de ce genre que plusieurs auteurs ont conclu de leurs expériences que la loi de Wüllner s'appliquait à certaines dissolutions salines, par exemple aux dissolutions de sulfate de soude.

Il est d'ailleurs aisé de se convaincre que la formule précédente (6), qui implique la loi de Wüllner, ne saurait

être exacte pour une concentration quelconque. Il en résulte, en effet,

$$\frac{f'}{f} = \frac{n' - n}{n}$$

et, par suite $f' = 0$ pour $n = n'$.

En d'autres termes, si la loi de Wüllner était exacte, la tension de vapeur d'une dissolution saline deviendrait nulle, dès que le nombre des molécules de sel serait égal au nombre des molécules de l'eau dissolvante ; ce qui est absolument et constamment contraire à la vérité. Dans ce cas, en effet, la tension de vapeur de la dissolution, loin d'être nulle, est *toujours* supérieure à la moitié de celle l'eau pure.

Ainsi la loi de Wüllner n'est pas et ne peut pas être celle qui régit le phénomène.

La loi suivant laquelle varient les tensions de vapeur des dissolutions avec la concentration est exprimée par la formule (4), d'autant plus exactement que ces dissolutions sont plus étendues.

Malgré tout, s'il s'agit de dissolutions étendues, et si l'on n'a en vue que des applications, on peut se servir de la formule (2) avec avantage, comme nous le montrerons tout à l'heure.

VII. — Influence de la nature du corps dissous et du dissolvant sur la tension de vapeur des dissolutions.

Les expériences relatées ci-dessus ont montré que l'on a sensiblement, surtout si les dissolutions sont très étendues,

$$(5) \qquad \frac{f - f'}{f} \frac{n + n'}{n} = 1,$$

quelles que soient la nature du corps fixe dissous et celle du corps volatil considéré comme dissolvant. Il importe de savoir si cette loi est générale.

La détermination directe des diminutions relatives de tension de vapeur des dissolutions étendues présente de sérieuses difficultés, comme nous l'avons vu. Heureusement, dans la plupart des cas, on peut calculer exactement la valeur limite de ces diminutions, d'après celles qu'on obtient en opérant sur des dissolutions plus concentrées de même nature.

Posons, pour abréger,

$$\frac{f-f'}{f}\,\frac{n+n'}{n}=y \qquad \text{et} \qquad \frac{n}{n+n'}=x.$$

Nous avons vu, formule (4), que si l'on prend y pour ordonnées et x pour abscisses, les valeurs successives que prend y pour des valeurs croissantes de x sont représentées par une droite, tant que les dissolutions sont étendues, ou, plus exactement, tant que l'on a $\frac{n}{n+n'}\,100 < 15$. Au-dessous de ce degré de concentration, on peut donc calculer la valeur de y *à l'origine*, c'est-à-dire celle vers laquelle tend y quand x tend vers zéro, au moyen de la formule

$$y=\frac{x''y'-x'y''}{x''-x'},$$

dans laquelle y' et x', y'' et x'' sont les valeurs particulières de y et de x pour deux dissolutions de même nature, inégalement concentrées.

On peut arriver au même résultat plus commodément, par la méthode graphique. On trace la courbe des valeurs de y, pour différentes valeurs de x inférieures à 0,15. Si, comme c'est l'ordinaire, cette ligne est sensiblement droite, on la prolonge jusqu'à sa rencontre avec l'axe des ordonnées. L'ordonnée du point d'intersection est la valeur de y ou de $\frac{f-f'}{f}\,\frac{n+n'}{n}$ *à l'origine*, c'est-à-dire la valeur que prend cette expression quand la dissolution, sans

changer de nature, devient très étendue; nous l'appellerons k.

Dans les Tableaux suivants, je donnerai les diverses valeurs de $\frac{f-f'}{f}\frac{n+n'}{n}$ ou k, fournies par l'expérience pour des dissolutions étendues et, fréquemment aussi, la valeur de cette quantité *à l'origine,* trouvée comme il vient d'être dit.

Dissolutions faites dans le sulfure de carbone.

(Température des expériences : 24° environ.)

Corps dissous dans le sulfure de carbone.	$\frac{n}{n+n'}$ 100.	$\frac{f-f'}{f}$ 100.	$\frac{f-f'}{f}\frac{n+n'}{n}$.
Benzoate d'éthyle (valeur à l'origine)			0,991
Id.	3,15	2,96	0,935
Id.	7,73	6,66	0,862
Essence de térébenthine.	4,018	4,35	1,080
Naphtaline	11,707	10,89	0,930
Sesquichl. de carb. (C^2Cl^6)	6,606	6,44	0,974
Camphre	10,17	8,49	0,834
Aniline	9,124	4,99	0,548
Acide valérianique	9,59	4,50	0,469
Nitrobenzine	7,33	3,94	0,538
Thymol	6,29	3,31	0,525

Dissolutions faites dans l'amylène (bouillant à 36°,5).

(Température des expériences : 22° environ.)

Essence de térébenthine.	8,662	9,03	1,042
Thymol	13,645	7,50	0,549
Acide valérianique	10,39	5,00	0,481

Dissolutions faites dans le chloroforme.

(Température des expériences : 23°.)

Benzoate d'éthyle	7,559	8,27	1,094

Dissolutions faites dans le bromure d'éthyle.

(Température des expériences : 23°.)

Benzoate d'éthyle	7,666	8,29	1,081
Acide benzoïque	5,769	3,15	0,545

Dissolutions faites dans l'acétone.

(Température des expériences : 25°.)

Corps dissous.	$\frac{n}{n+n'}100.$	$\frac{f-f'}{f}100.$	$\frac{f-f'}{f}\frac{n+n'}{n}.$
Benzoate d'éthyle.....	6,81	6,91	1,015
Acide benzoïque.....	6,18	6,64	1,080

Dissolutions faites dans l'alcool méthylique.

(Température des expériences : 45° environ.)

Corps dissous.	$\frac{n}{n+n'}\times 100.$	$\frac{f-f'}{f}\times 100.$	$\frac{f-f'}{f}\times\frac{n+n'}{n}$
Salicylate de méthyle.	7,421	8,060	1,080
Thymol (valeur à l'origine).....			1,016
Id.	6,976	8,81	1,266
Id.	10,124	14,04	1,384

Dissolutions faites dans la benzine.

(Température des expériences : 80° environ.)

Nitrobenzine (valeur à l'origine).....			0,995
Id.	4,662	4,47	0,961
Id.	9,450	8,789	0,930
Id.	13,786	12,466	0,904
Id.	17,662	15,607	0,878
Id.	21,156	18,220	0,861
Benzoate d'éthyle (valeur à l'origine).....			1,010
Id.	3,33	3,45	1,038
Id.	7,67	8,29	1,081
Id.	11,10	12,34	1,112
Id.	14,76	16,96	1,149
Naphtaline (valeur à l'origine).....			1,020
Id.	4,30	4,39	1,020
Id.	8,91	9,00	1,011
Id.	16,22	16,21	1,000
Id.	25,65	25,22	0,982
Diphénylamine (valeur à l'origine).....			0,995
Id.	5,576	5,436	9,975
Id.	10,301	10,043	0,957
Id.	14,964	14,171	0,947

Dissolutions faites dans l'alcool

(vers 78°).

Corps dissous.	$\frac{n}{n+n'} \times 100.$	$\frac{f-f'}{f} \times 100.$	$\frac{f-f'}{f} \times \frac{n+n'}{n}.$
Nitrobenzine (valeur à l'origine)			1,030
Id.	3,961	3,920	0,991
Id.	7,726	7,355	0,952
Id.	11,394	9,879	0,867
Id.	14,601	11,155	0,764
Id.	17,430	12,43	0,713
Id.	19,920	13,51	0,678
Benzoate d'éthyle (valeur à l'origine)			1,040
Id.	5,33	5,201	0,975
Id.	10,91	10,00	0,916
Id.	20,60	18,90	9,917
Diphénylamine (valeur à l'origine)			1,020
Id.	1,433	1,45	1,011
Id.	3,632	3,617	0,996
Id.	6,334	5,688	0,897
Thymol (valeur à l'origine)			1,010
Id.	3,936	4,302	1,093
Id.	8,358	9,957	1,187
Id.	12,803	16,390	1,280
Naphtaline (valeur à l'origine)			0,937
Id.	4,508	3,710	0,822
Id.	11,032	7,288	0,661
Id.	14,714	9,329	0,634
Acétate de potasse (valeur à l'origine)			1,030
Id.	1,912	1,929	1,009
Id.	6,695	6,415	0,958
Id.	10,209	9,489	0,929
Sulfocyan. de potas.	7.436	8,21	1,100
Chlorure de lithium (valeur à l'origine)			1,030
Id.	3,837	5,54	1,444
Id.	9,919	20,57	2,073
Bromure de lithium (valeur à l'origine)			1,11
Id.	2,412	3,10	1,27
Id.	8,777	17,10	1,94

Dissolution faites dans l'alcool (suite)

(vers 78°).

Corps dissous.	$\frac{n}{n+n'}\times 100$.	$\frac{f-f'}{f}\times 100$.	$\frac{f-f'}{f}\times\frac{n+n'}{n}$.
Azotate de chaux (valeur à l'origine).....			0,970
Id.	2,558	2,591	1,013
Id.	5,340	5,442	1,019
Id.	8,269	8,666	1,048
Perchlorate de soude (valeur à l'origine).....			0,986
Id. .	2,928	3,002	1,020
Id. .	4,285	4,621	1,077
Acide picrique (valeur à l'origine).....			1,000
Id.	3,517	3,228	0,918
Id.	5,242	4,61	0,979
Id.	6,936	5,82	0,839
Id.	8,455	6,77	0,800
Chlorure de calcium (valeur à l'origine).....			1,040
Id. .	1,966	2,206	1,122
Id. .	5,156	6,465	1,254
Id. .	7,393	11,030	1,379
Id. .	10,788	15,880	1,472
Cyanure de mercure..	2,235	2,60	1,160
Éthylate de soude (valeur à l'origine).....			1,010
Id.	2,780	3,51	1,26
Id.	6,145	9,52	1,54
Id.	9,849	18,61	1,89

Dissolutions faites dans l'acide acétique (*en commun avec M. Recoura*)

(vers 118°).

Acide picrique (valeur à l'origine).....			1,62
Id.	2,698	4,29	1,59
Id.	6,072	9,41	1,55
Id.	10,185	15,48	1,52
Acide benzoïque (valeur à l'origine).....			1,63
Id.	3,729	5,85	1,57
Id.	5,922	8,96	1,55
Id.	9,790	14,98	1,53

Dissolutions faites dans l'acide acétique (suite)
(vers 118°).

Corps dissous.	$\frac{n}{n+n'}\times 100$.	$\frac{f-f'}{f}\times 100$.	$\frac{f-f'}{f}\times\frac{n+n'}{n}$.
Acide salicylique (valeur à l'origine).....			1,615
Id.	3,007	4,761	1,587
Id.	5,481	8,582	1,566
Id.	9,774	15,046	1,543
Benzophénone (valeur à l'origine).....			1,62
Id. ...	3,293	4,902	1,485
Id. ...	6,427	8,741	1,361
Id. ...	16,548	15,180	1,204
Diphénylamine (valeur à l'origine).....			1,66
Id.	2,280	3,637	1,595
Id.	4,449	6,791	1,526
Id.	6,539	9,383	1,435
Acétate de potasse (valeur à l'origine).....			1,600
Id.	1,255	2,225	1,813
Id.	2,618	5,380	2,055
Id.	3,833	8,291	2,163

Pour faciliter la comparaison de ces résultats et mettre plus clairement en évidence la conclusion qui s'en dégage, j'ai rassemblé, dans le Tableau suivant, les valeurs obtenues ci-dessus pour $\frac{f-f'}{f}\times\frac{n+n'}{n}$ ou k, en me bornant, pour les dissolutions qui ont été étudiées à divers degrés de concentration, à donner les valeurs *à l'origine* de cette quantité.

J'y ai joint la moyenne de celles qui ont été obtenues antérieurement pour les dissolutions étendues de matières organiques dans l'eau et dans l'éther, et dont le détail a été donné ailleurs (*loc. cit.*). J'ai partagé les résultats en deux groupes :

1° Les résultats *normaux*, voisins de l'unité;

2° Les résultats *anormaux*, qui s'écartent notablement de l'unité.

Résultats normaux.

Dissolvant volatil.	Corps dissous fixe.	$\frac{f-f'}{f} \times \frac{n+n'}{n}$.	Moyenne de $\frac{f-f'}{f} \times \frac{n+n'}{n}$ pour chaque dissolvant
Eau.....	Substances organiques.	1,02	1,02
Éther.....	Id.	1,04	1,04
Sulfure de carb.	Benzoate d'éthyle.	0,990	0,961
Id.	Ess. de térébenthine.	1,080	
Id.	Naphtaline.	0,930	
Id.	Sesquichlorure de carb.	0,974	
Id.	Camphre.	0,834	
Amylène.....	Ess. de térébenthine.	1,062	1,062
Chloroforme...	Benzoate d'éthyle.	1,094	1,094
Brom. d'éthyle.	Id.	1,091	1,091
Acétone.....	Id.	1,015	1,050
Id.	Acide benzoïque.	1,086	
Alc. méthylique.	Salicylate de méthyle.	1,080	1,048
Id.	Thymol.	1,016	
Benzine.....	Nitrobenzine.	0,995	1,005
Id.	Benzoate d'éthyle.	1,010	
Id.	Naphtaline.	1,020	
Id.	Diphénylamine.	0,995	
Alcool.....	Nitrobenzine.	1,030	1,013
Id.	Naphtaline.	0,937	
Id.	Benzoate d'éthyle.	1,030	
Id.	Diphénylamine.	1,020	
Id.	Thymol.	1,010	
Id.	Acide picrique.	1,000	
Id.	Acétate de potasse.	1,009	
Id.	Chlorure de lithium.	1,030	
Id.	Bromure de lithium.	1,110	
Id.	Azotate de chaux.	0,970	
Id.	Perchlorate de soude.	0,986	
Id.	Éthylate de soude.	1,010	
Id.	Chlorure de calcium.	1,040	

Valeur moyenne *normale* de $\frac{f-f'}{f} \times \frac{n+n'}{n} = 1,04$

Résultats anormaux.

Dissolvant volatil.	Corps dissous fixe.	$\frac{f-f'}{f} \times \frac{n+n'}{n}$.	Moyenne de $\frac{f-f'}{f} \times \frac{n+n'}{n}$ pour chaque dissolvant.
Acide acétique..	Acide salicylique.	1,62	1,008
Id.	Acide benzoïque.	1,63	
Id.	Acide picrique.	1,62	
Id.	Benzophénone.	1,66	
Id.	Diphénylamine.	1,66	
Id.	Acétate de potasse.	1,60	
Sulfure de carb.	Aniline.	0,548	0,520
Id.	Acide valérianique.	0,469	
Id.	Nitrobenzine.	0,538	
Id.	Thymol.	0,525	
Amylène.....	Id.	0,549	0,515
Id.	Acide valérianique.	0,481	
Brom. d'éthyle.	Acide benzoïque.	0,545	0,545
Benzine	Id.	0,490	0,490

Moyenne des valeurs anormales $< 1 = 0,517$

Conclusion; loi générale des tensions de vapeur des dissolvants. — Il résulte des chiffres précédents que les valeurs de $\frac{f-f'}{f} \times \frac{n+n'}{n}$ ou k, en liqueur étendue, se partagent en trois groupes :

1° Les valeurs *normales* voisines de l'unité, dont la moyenne est $k = 1,04$ et qui sont les plus nombreuses;

2° Les valeurs *anormales* très inférieures à l'unité, dont la moyenne est $k = 0,52$;

3° Les valeurs *anormales* très supérieures à l'unité.

La diminution relative *normale* de tension de vapeur se produit dans tous les dissolvants volatils, sans exception; et, dans certains d'entre eux, elle se produit constamment (éther, acétone, alcool).

La diminution relative *anormale* de tension $k < 1$ ne se

produit que dans certains dissolvants volatils qui, généralement, sont des hydrocarbures simples ou substitués (amylène, benzine, bromure d'éthyle, sulfure de carbone). Elle n'y est d'ailleurs produite que par certains corps fixes qui, ordinairement, sont des acides.

Cette diminution *anormale* disparaîtrait, si l'on admettait que les molécules physiques dissoutes des corps qui la présentent sont composées de 2 molécules chimiques. Alors, en effet, le rapport $\frac{n+n'}{n}$ deviendrait $\frac{n+2n'}{n}$, valeur qui, pour les dissolutions étendues, serait double; par suite, le produit $\frac{f-f'}{f} \times \frac{n+n'}{n}$ deviendrait lui-même double et, s'il était d'abord de $\frac{1}{2}$, il deviendrait égal à 1, c'est-à-dire normal. Il est donc permis de croire que les diminutions anormales de tension inférieures à l'unité ne sont qu'apparentes et de résumer tous les résultats qui précèdent en disant :

En principe, quelle que soit la nature du corps fixe dissous dans un liquide volatil, la diminution relative de tension de vapeur $\frac{f-f'}{f}$ *d'une dissolution étendue est égale au rapport qui existe entre le nombre des molécules physiques dissoutes et le nombre total des molécules du mélange,* c'est-à-dire que l'on a

$$\frac{f-f'}{f} = \frac{n}{n+n'},$$

ce qui n'est autre chose que la relation (5) sous une autre forme (*Annales de Chimie*, 6e série, t. XV; 1888, et *Journal de Physique*, janvier 1889).

Les dissolutions étant étendues, on peut, sans erreur sensible, remplacer $\frac{n+n'}{n}$ par $\frac{n'}{n}$. Si l'on fait cette substitution dans l'équation (5) et si l'on divise les deux mem-

bres par 100, il vient

$$(7) \qquad \frac{f-f'}{f} \times \frac{n'}{n \times 100} = 0,01.$$

Or, le premier membre de cette équation représente la diminution relative de tension calculée, d'après la loi de Wüllner, pour une dissolution qui renfermerait 1 molécule de substance fixe pour 100 molécules de liquide volatil. La loi précédente peut donc, si les dissolutions sont étendues, être exprimée sous la forme suivante, qui est plus claire :

1 *molécule de substance fixe, en se dissolvant dans* 100 *molécules d'un liquide volatil, diminue la tension de vapeur de ce liquide de la centième partie de sa valeur* (les molécules dont il s'agit ici étant des molécules physiques).

C'est, en effet, de cette manière que j'ai primitivement formulé la *loi générale des tensions de vapeur des dissolvants* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 23 mai 1887).

Comme

$$\frac{n'}{n \times 100} = \frac{M}{PM'},$$

M' étant le poids moléculaire du corps dissolvant, M celui du corps dissous, P le poids de substance dissoute dans 100^{gr} de dissolvant, la formule (7) peut s'écrire

$$(7\,bis) \qquad \frac{f-f'}{f} \times \frac{M}{PM'} = 0,01;$$

Telle est, en réalité, la forme sous laquelle j'ai d'abord présenté cette relation (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 23 mai 1887).

Anomalie relative à l'acide acétique ; complément de

la loi générale. — Les diminutions moléculaires anormales de tension notablement plus grandes que l'unité sont produites dans l'*eau* par les sels, et dans l'*acide acétique* par presque tous les composés qu'il peut dissoudre.

L'anomalie présentée par les dissolutions faites dans l'acide acétique est, comme on va le voir, corrélative de celle qu'offre la densité de vapeur de ce dissolvant.

J'ai fait voir antérieurement (*Annales,* 6e série, t. XV; 1888) et je démontre d'ailleurs plus loin que la formule (3) se transforme identiquement dans la suivante

$$(8) \qquad \frac{f-f'}{f'P} \times \frac{M}{M'} = k,$$

dans laquelle M est le poids moléculaire du corps fixe dissous et M' le poids moléculaire du dissolvant volatil.

Si le dissolvant employé est l'acide acétique et si l'on suppose que le poids de la molécule *physique* de cet acide est égal au poids de sa molécule *chimique* $C^2H^4O^2$, on a $M' = 60$, et, comme nous l'avons vu, il en résulte pour k la valeur paradoxale $k = 1,61$. Mais cette supposition peut fort bien n'être pas exacte, puisque beaucoup de considérations tendent à montrer que les molécules d'acide acétique ont, en toute circonstance, une grande tendance à se condenser.

A l'état de combinaison, elles sont condensées deux à deux dans les biacétates alcalins.

A l'état de dissolution dans la benzine, la nitrobenzine, le bromure d'éthylène, les molécules d'acide acétique sont formées de 2 molécules chimiques, puisque le poids moléculaire de cet acide y est égal à 120, comme nous l'apprend la cryoscopie.

A l'état de vapeur, la même tendance à la condensation se manifeste encore. La densité de vapeur saturée de l'acide acétique est très supérieure à sa densité normale. Celle-ci

est, en effet, de 2,08, tandis que la densité de vapeur, sous la pression atmosphérique, est, d'après M. Cahours,

$$2{,}90 \text{ à } 140^\circ; \quad 3{,}12 \text{ à } 130^\circ; \quad 3{,}20 \text{ à } 125^\circ;$$

ce qui, en admettant la continuité, conduit à 3,35 pour la densité de la vapeur saturée de l'acide acétique au point d'ébullition, c'est-à-dire vers 118°. Le poids moléculaire moyen de l'acide acétique en vapeur saturée est donc, à cette température, $60 \times \frac{3{,}35}{2{,}08}$ ou 97, comme si cette vapeur était alors formée d'un mélange de 38 molécules simples et de 62 molécules doubles.

Si les molécules de la vapeur saturée sont, en partie, géminées, il est probable que celles du liquide provenant de sa condensation le sont également, et il est permis de supposer qu'elles le sont dans la même proportion. Dans cette hypothèse, le poids moléculaire moyen M′ de l'acide acétique liquide, à la température de l'ébullition 118°, serait de 97, comme à l'état de vapeur saturée.

Or, si dans la formule (8) on fait $M' = 97$, au lieu de $M' = 60$, on trouve

$$k = \frac{1{,}61 \times 60}{97} \qquad \text{ou} \qquad k = 0{,}997,$$

comme le veut la loi générale exprimée par la formule (5).

C'est un argument important en faveur de l'hypothèse de l'identité de la constitution moléculaire des liquides et de leurs vapeurs saturées, à une même température, comme aussi en faveur de la généralité de la loi énoncée ci-dessus, avec la réserve que cette loi s'applique aux molécules physiques, telles qu'elles existent réellement dans le mélange.

En fait, les résultats observés avec les dissolutions faites dans l'acide acétique montrent que, si l'on fait dans la formule (8) $M' = 60$, c'est-à-dire égal au poids molécu-

laire chimique de ce dissolvant, on trouve

$$k = \frac{d'}{d},$$

d' étant la densité de la vapeur saturée du dissolvant à la température de l'expérience, et d sa densité de vapeur normale.

Pour tous les autres dissolvants étudiés (éther, sulfure de carbone, chloroforme, alcool, eau, ...), le rapport $\frac{d'}{d}$ est seulement un peu plus grand que l'unité et s'éloigne peu de 1,06, si l'on considère d' au point d'ébullition. Or, avec les mêmes dissolvants, mais à des températures un peu différentes, j'ai trouvé k un peu supérieur à l'unité et égal à 1,04 en moyenne. L'accord est donc aussi satisfaisant qu'on peut le désirer.

Il résulte de là que la véritable loi, suivant laquelle la tension de vapeur des dissolutions étendues varie avec leur nature, doit être exprimée par la formule

$$(9) \qquad \frac{f - f'}{f' \mathrm{P}} \times \frac{\mathrm{M}}{m'} = \frac{d'}{d},$$

m' étant le poids moléculaire *chimique* du dissolvant [1].

Exception présentée par les dissolutions des sels dans l'eau. — Dans l'eau, les diminutions de tension de vapeur ne suivent la loi générale que quand elles sont produites par les matières organiques fixes. Celles qui y sont produites par les sels suivent, en apparence du moins, de tout autres lois, complètement semblables d'ailleurs à celles qui régissent l'abaissement du point de congélation des mêmes dissolutions. C'est la conséquence nécessaire du parallélisme qui, ainsi que je l'ai dit plus haut, existe entre ces deux sortes de quantités.

Comme j'ai fait connaître en détail, et dans ces *Annales*

---

(1) Raoult et Recoura, *Comptes rendus*, 24 février 1890.

mêmes, les lois relatives à l'abaissement du point de congélation des dissolutions des sels dans l'eau (*Annales de Chimie,* 6e série, t. II, IV et VIII), il me paraît inutile de les reproduire ici et de montrer comment elles s'appliquent aux diminutions relatives de tension de vapeur. Il me suffira de rappeler que, pour les sels neutres des acides mono et bi-basiques, tout se passe comme si les radicaux électro-positifs et électro-négatifs des sels en dissolution aqueuse étaient non combinés, mais simplement mélangés; de sorte que *la diminution de tension des sels dissous dans l'eau est la somme des diminutions produites par les radicaux électro-positifs et électro-négatifs dont ils sont formés.*

Quant aux valeurs des diminutions partielles de tension, produites par les radicaux salins dans 100gr d'eau, sous des poids égaux à leurs poids atomiques, elles sont données ci-après :

Radicaux électro-négatifs monoatomiques (Cl, OH, AzO^3, ...)	0,18
Radicaux électro-négatifs biatomiques (SO^4, CrO^4, ...)	0,09
Radicaux électro-positifs monoatomiques (H, K, AzH^4, ...)	0,16
Radicaux électro-positifs bi ou polyatomiques (Ba, Mg, Al, ...)	0,08

Au moyen de ces quatre données seulement, il est possible de calculer la diminution moléculaire de tension de vapeur de la plupart des sels neutres à acides forts, c'est-à-dire celle qui serait produite par 1 molécule de sel dans 100gr d'eau. Exemples :

	Diminutions moléculaires de tension de vapeur.	
	Calculées.	Observées.
K, Cl.....	$0,16 + 0,18 = 0,34$	0,33 (Raoult, Tammann).
K, CyS....	$0,16 + 0,18 = 0,34$	0,30 (Tammann).
Na, Cl.....	$0,16 + 0,18 = 0,34$	0,34 (Raoult, Tammann).
K^2, CrO^4..	$2 \times 0,16 + 0,09 = 0,41$	0,42 (Raoult, Tammann).
Ba, Cl^2....	$0,08 + 2 \times 0,18 = 0,44$	0,44 (Tammann).

L'accord entre les résultats observés et calculés par ce moyen est, comme on voit, satisfaisant.

Explication de l'anomalie. — Ce fait a une grande importance au point de vue de l'explication de l'anomalie qui nous occupe. Il montre que, si, au point de vue de la diminution relative de tension de vapeur qu'ils produisent, les sels se séparent de la loi générale, leurs radicaux constituants s'y rattachent, au contraire, assez simplement.

On se rappelle, en effet, que la diminution moléculaire normale de tension dans l'eau est de 0,18 (c'est celle que produit 1 molécule de substance organique fixe dans 100^{gr} d'eau). Or les diminutions moléculaires de tension des radicaux monoatomiques sont, en moyenne, de 0,17, nombre remarquablement rapproché du précédent.

Quant aux diminutions moléculaires de tension des radicaux diatomiques, elles sont de $\frac{0,17}{2}$ en moyenne. Elles sont donc par rapport aux précédentes dans le rapport ordinaire des diminutions *anormales* aux diminutions *normales*, c'est-à-dire dans le rapport de 1 à 2; et elles peuvent s'expliquer, semblablement, par la condensation de 2 à 2 des radicaux diatomiques dissous.

Vérification expérimentale des résultats précédents. — Les résultats de mes expériences ont été vérifiées par plusieurs observateurs et de plusieurs manières.

Ceux qui se rapportent aux dissolutions aqueuses ont été surtout vérifiés et généralisés par les beaux travaux de Tammann (*loc. cit.*).

Ceux qui sont relatifs aux dissolutions faites dans le sulfure de carbone et dans l'éther ont reçu un commencement de confirmation dans les expériences de M. Loeb sur l'état de l'iode dans ses dissolutions (*Zeitschrift f. Phys. u. Chem.*, t. II, p. 606). Une vérification beaucoup plus complète en a été faite par M. Beckmann (*Zeitschrift f. Phys. Chem.*, t. IV, 1889).

Au cours de leurs recherches sur une méthode nouvelle pour mesurer les tensions de vapeur, MM. Will et Bredig ont vérifié un certain nombre des résultats que j'avais obtenus avec des dissolutions faites dans l'alcool (*Ber.*, t. XXII, p. 1084 à 1092).

Enfin, dans ses belles expériences sur la tension de vapeur des amalgames, M. Ramsay a constaté que la loi générale des tensions de vapeur des dissolvants s'applique aux dissolutions des métaux dans le mercure (*Journal of the chemical Society*, août 1889, p. 521).

Confirmation théorique. — M. Van't Hoff, dans un Mémoire magistral intitulé : *Die Rolle des osmotischen Druckes in der Analogie zwischen Lösungen und Gazen* (*Zeitschrift für Physik. u. Chemie*, t. I, octobre 1887) a montré que la loi générale des tensions de vapeur, énoncée ci-dessus, se déduit rigoureusement des principes de la Thermodynamique.

On peut même trouver, dans un ouvrage qu'il a publié un an avant cette époque, les éléments de cette démonstration et de plusieurs autres déductions intéressantes se rapportant à notre sujet, ainsi que je l'ai fait voir le premier (*Comptes rendus*, 7 novembre 1887).

En effet, d'après M. Van't Hoff, le degré de concentration d'une dissolution étendue est lié à la pression osmotique et à la température par la relation suivante

$$PV = 845 \times iT,$$

dans laquelle P est la pression osmotique, V le volume de la dissolution qui renferme 1 molécule de substance dissoute, T la température absolue et i un certain coefficient pouvant varier avec la nature du dissolvant et du corps dissous (*Kongl. Swenska Vatenscapes-academiciens handlingar*, t. XXI, n° 17. Stockholm, 1886).

A la page 22 du tirage à part de cet admirable travail se trouve un passage intitulé : *Détermination de i à l'aide*

de la tension de vapeur. La valeur de i est égale à 5,6 *fois le poids moléculaire* (M) *du corps, multiplié avec la partie* (Δ) *dont sa présence* 1 : 100 *diminue la tension de vapeur de l'eau :* $i = 5,6.\mathrm{M}.\ \Delta$. Au cours de la démonstration, on voit que

$$5,6 = \frac{1000 \times 0,101}{18},$$

de sorte que

$$(10) \qquad i = \frac{1000 \times 0,101 \times \mathrm{M}\,\Delta}{18}.$$

Mais il est évident que le raisonnement de M. van't Hoff s'appliquerait aussi bien à un dissolvant quelconque, dont le poids moléculaire serait M', qu'à l'eau dont le poids moléculaire est 18; on peut donc remplacer, dans cette formule 18 par M' pour lui donner un caractère général.

D'autre part, on a

$$\Delta = \frac{f - f'}{f\mathrm{P}},$$

P étant le poids de substance dissoute dans 100^{gr} de dissolvant, f la tension de vapeur du dissolvant pur, f' celle de la dissolution à la même température.

Enfin, dans la grande majorité des cas,

$$i = 1.$$

En effet, en faisant $i = 1$, dans la formule (12) ci-dessous, M. Van't Hoff a calculé les abaissements du point de congélation des dissolutions étendues préparées avec divers dissolvants tels que l'eau, l'acide acétique, l'acide formique, la benzine, la nitrobenzine, le bibromure d'éthylène; et, chose remarquable, il a toujours obtenu ainsi des nombres presque identiques à ceux que j'avais trouvés antérieurement par expérience, comme représentant les abaissements normaux de congélation dans les mêmes dissolvants (*Comptes rendus,* 27 novembre 1882). Il faut

donc admettre avec le savant hollandais que, pour la plupart des corps dissous dans un liquide quelconque, on a

$$i = 1.$$

Introduisant ces valeurs de M′, de Δ et de i dans l'équation (10) ci-dessus, il vient

$$(11) \qquad \frac{f - f'}{f\mathrm{P}} \times \frac{\mathrm{M}}{\mathrm{M}'} = 0{,}01.$$

Or le premier membre de cette équation représente, comme je l'ai fait voir ailleurs, la diminution relative de tension produite par 1 molécule de substance fixe dans 100 molécules de substance volatile. L'expression précédente (11) peut donc se traduire comme il suit en langage ordinaire :

1 *molécule de substance fixe, en se dissolvant dans* 100 *molécules d'un liquide quelconque, diminue la tension de vapeur de ce liquide d'une fraction constante de sa valeur égale à* $\frac{1}{101}$ *ou* 0,0099.

Ce résultat théorique se confond, sous les mêmes réserves, avec la conclusion que j'ai tirée de mes expériences (*Comptes rendus,* 6 décembre 1886 et 23 mai 1887) et que j'ai rappelée ci-dessus (p. 53).

La formule (11) n'est que la reproduction de la formule (7 *bis*), et celle-ci n'est qu'une forme particulière de la formule (7), comme on l'a vu plus haut.

Autre remarque. — L'abaissement α du point de congélation, produit par 1 molécule dissoute dans 100 molécules dissolvantes, est, d'après M. Van't Hoff, donné par l'expression

$$(12) \qquad \alpha = 0{,}02\,\frac{\mathrm{T}^2}{\mathrm{L}}\,i,$$

dans laquelle T est la température absolue de congélation et L sa chaleur latente moléculaire de fusion.

D'autre part, la diminution relative de tension de vapeur β, pour la même dissolution, est, comme l'indique la formule (11),

$$\beta = \frac{i}{101}.$$

Le rapport entre l'abaissement du point de congélation α et la diminution relative de tension de vapeur β, pour une même dissolution, est donc

$$(13) \qquad \frac{\alpha}{\beta} = 0,02 \times \frac{T^2}{L} \times 101,$$

quantité indépendante de i et qui reste évidemment la même tant que le dissolvant ne change pas. Donc, *pour toutes les dissolutions faites dans un même dissolvant, il y a un rapport constant entre l'abaissement du point de congélation et la diminution relative de tension de vapeur.* Cette nouvelle conclusion théorique est elle-même entièrement conforme à celle que j'ai déduite de mes expériences sur les dissolutions faites dans l'eau, dans la benzine et dans l'acide acétique (*Comptes rendus*, 22 juillet 1878, 23 mai 1887, 24 février 1890).

La valeur numérique de $\frac{\alpha}{\beta}$, pour les dissolutions *aqueuses*, peut s'obtenir en faisant, dans la formule (13), $T = 273^\circ$ et $L = 1430$. On trouve ainsi $\frac{\alpha}{\beta} = 104,8$, nombre qui ne diffère pas sensiblement de 105 obtenu par M. Guldberg (*Comptes rendus*, t. LXX; 1870) et de 104,5 obtenu par M. Kolacek (*Wiedemann's Annalen*, t. XV; 1882) à l'aide de calculs différents. Or l'expérience m'a donné, pour les mêmes dissolutions, $\frac{\alpha}{\beta} = 100$ à peu près (*Comptes rendus*, 22 juillet 1878 et 23 mai 1887), et elle a donné à M. Tammann $\beta = 102$, en moyenne.

Si, dans la même formule (13) on fait $T = 278^\circ$ et

$L = 2260$, valeurs qui conviennent à la *benzine*, on trouve pour les dissolutions faites dans ce dissolvant $\frac{\alpha}{\beta} = 68$. L'expérience m'a donné 63.

Pour les dissolutions faites dans l'*acide acétique*, $T = 290°$ et si l'on prend $M = 97$, $L = 4173$. Introduisant ces valeurs dans la formule (13), il vient, pour les dissolutions dans l'acide acétique, $\frac{\alpha}{\beta} = 40$. L'expérience m'a donné 40.

L'accord entre l'expérience et la théorie est donc, sur tous les points, aussi complet qu'on peut le désirer en pareille matière.

Les conclusions de M. Van't Hoff ont été retrouvées par M. Planck, d'après d'autres considérations (*Wied. Ann.*, t. XXXII; 1887).

VIII. — Détermination des poids moléculaires.

La loi générale des tensions de vapeur des dissolutions étendues, exprimée correctement par la formule (3), peut être appliquée à la détermination des poids moléculaires. On a (3)

$$\frac{n}{n+n'} = \frac{PM'}{100\,M + PM'};$$

substituant la seconde expression à la première dans (3), il vient

$$\frac{f-f'}{f} \times \frac{100\,M + PM'}{PM} = k,$$

d'où l'on tire

$$M = \frac{M'}{100} \times \frac{f'P}{f-f'}\,k, \tag{14}$$

Le coefficient k est constant pour chaque dissolvant et, pour l'éther, l'acétone, la benzine, l'alcool, l'eau même, on peut le prendre égal à l'unité. D'ailleurs, il est toujours

aisé de le déterminer par quelques expériences. De plus, il est égal au rapport $\frac{d'}{d}$. On doit donc le considérer comme connu par le dissolvant employé.

Le poids moléculaire M d'une substance fixe peut donc être calculé approximativement, quand on connaît : le poids P de cette substance contenu dans 100^{gr} de dissolvant volatil, le poids moléculaire M′ de ce dissolvant, la tension de vapeur f du dissolvant pur et la tension de vapeur f' de la dissolution, à la même température.

La valeur de $\frac{f'P}{f-f'}$ qu'il faut introduire dans la formule précédente (14) est celle qui correspond aux dissolutions étendues et renfermant, au plus, 5 molécules de substance fixe pour 100 molécules de dissolvant volatil. Comme il est difficile d'arriver à une grande exactitude en opérant sur des dissolutions aussi étendues, il vaut mieux, en général, introduire dans la formule (14) la valeur de $\frac{f'P}{f-f'}$ *à l'origine* de P, c'est-à-dire correspondant à une dilution extrêmement grande, et que l'on calcule au moyen de deux ou plusieurs déterminations faites sur des dissolutions plus concentrées.

Posant, pour abréger,

$$k \times \frac{M'}{100} \times \frac{f'P}{f-f'} = y \qquad \text{et} \qquad P = x,$$

on trouve la valeur *à l'origine* de y au moyen de la formule

$$y = \frac{x''y' - x'y''}{x'' - x},$$

dans laquelle x' et y', x'' et y'' sont les valeurs particulières de x et de y pour deux dissolutions renfermant, pour 100^{gr} de dissolvant volatil, des poids P′ et P″ de la même substance fixe.

Mais il est plus commode et plus sûr de trouver cette

valeur *à l'origine* par la méthode graphique. Prenant les valeurs de y pour ordonnées et celles de x pour abscisses, on trace la ligne des valeurs successives de y. Si, comme cela arrive presque toujours, cette ligne est sensiblement droite, au moins dans sa première partie, on la prolonge jusqu'à l'axe des ordonnées, et l'ordonnée du point d'intersection est la valeur de y ou de $k\frac{M'}{100} \times \frac{f'P}{f-f'}$ *à l'origine*, correspondant à une dissolution qui serait extrêmement étendue, où P serait infiniment petit.

Pratique de la méthode. — Parmi les méthodes qui permettent de déterminer les tensions de vapeur des dissolutions, celle qui me paraît le mieux convenir aux besoins des chimistes est la deuxième méthode dynamique fondée sur l'observation des points d'ébullition sous la pression atmosphérique. L'appareil très simple décrit précédemment est fort convenable pour cet objet. Comme l'ébullition y est régulière, grâce à l'emploi du palladium hydrogéné, ou du mercure couvert de sable grenu, elle se produit précisément à la température pour laquelle sa tension de vapeur est égale à la pression atmosphérique. La tension de vapeur f' de la dissolution est donc donnée par le baromètre. Quant à la tension f du dissolvant pur, à la même température, elle est donnée par une Table dressée d'avance. On peut très facilement, en ajoutant successivement de nouvelles quantités de substance fixe, dans le mélange placé dans l'ébullioscope, trouver les températures d'ébullition pour différents degrés de concentration, et obtenir ainsi les données nécessaires pour calculer la valeur de $k\frac{M'}{100} \times \frac{f'P}{f-f'}$ *à l'origine*.

Exemples. — Dans un Mémoire antérieur (*Annales*, 6e série, t. XV; 1888), j'ai donné plusieurs exemples de déterminations de poids moléculaires, faites en employant l'*éther* comme dissolvant et, quoiqu'elles aient été faites

à l'aide d'une seule détermination pour chaque corps dissous, elles sont suffisamment exactes pour désigner clairement les poids moléculaires véritables. Il en est de même pour presque toutes les substances organiques fixes, quelle que soit la nature du dissolvant volatil employé ; sans doute parce que ces sortes de composés opposent une grande résistance à la dissociation, et aussi parce qu'ils ne se combinent guère avec les dissolvants. Mais, quand il s'agit de substances minérales, les choses ne se passent généralement plus d'une manière aussi simple, et deux déterminations, au moins, sur deux dissolutions inégalement concentrées, deviennent nécessaires.

Comme la détermination des poids moléculaires des sels, dont quelques-uns sont encore controversés, présente un intérêt spécial, je vais montrer comment elle a été faite, en employant l'*alcool* comme dissolvant. Ici, $k = 1$.

Poids moléculaire du perchlorate de soude dans l'alcool. — J'ai eu dans une expérience :

Poids de l'alcool introduit dans l'ébullioscope.....	$53^{gr},83$
Pression atmosphérique.....	$742^{mm},7$
Point d'ébullition de l'alcool pur.....	$77^{\circ},11$
Point d'ébullition après une addition de $4^{gr},327$ de perchlorate de soude (ou $8^{gr},038$ pour 100^{gr} d'alcool)..	$77^{\circ},87$
Point d'ébullition après une addition de $6^{gr},427$ de perchlorate de soude (ou $12^{gr},14$ pour 100^{gr} d'alcool)..	$78^{\circ},31$

Dans la première détermination, on a donc :

Elévation du point d'ébullition

$$77^{\circ},87 - 77^{\circ},11 = 0^{\circ},76;$$

d'où, d'après les Tables de Regnault,

$$f - f' = 23^{\circ},0.$$

De plus,

$$f' = 742,7, \qquad P = 8,038 \qquad \text{et} \qquad M' = 46.$$

Introduisant ces valeurs dans la formule (14), il vient

$$M = 119,4.$$

Or, le poids moléculaire exact du perchlorate de soude est

$$NaClO^4 = 122,5.$$

L'accord est donc satisfaisant.

Dans la deuxième détermination, on a de même

$$f - f' = 35^{mm},8, \qquad f' = 742^{mm},7, \qquad P = 12,14$$

et aussi

$$M' = 46,$$

et ces valeurs introduites dans la formule (14) donnent

$$M = 118,3.$$

Ce nombre se confond pratiquement avec le précédent, et le calcul de la valeur de M à l'origine est ici sans intérêt.

Poids moléculaire du chlorure de lithium dans l'alcool. — Dans deux expériences successives, faites sur des dissolutions de chlorure de lithium anhydre dans l'alcool, j'ai eu les données suivantes :

Première expérience.

$$P = 3^{gr},688, \qquad f' = 748^{mm},5.$$

Elévation du point d'ébullition

$$78^\circ,76 - 77^\circ,32 = 1^\circ,44;$$

d'où, d'après les Tables de Regnault,

$$f - f' = 44^{mm},1.$$

Il en résulte, en introduisant ces données dans l'équation (14),

$$M = 28,80.$$

Seconde expérience.

$$P = 9^{gr},169, \qquad f' = 748,5.$$

Élévation du point d'ébullition

$$83^{\circ},16 - 77^{\circ},32 = 5^{\circ},84;$$

d'où, d'après les Tables de Regnault,

$$f - f' = 194.$$

Il en résulte, par un calcul pareil,

$$M = 16,27.$$

La variation énorme des valeurs trouvées pour M, selon que la concentration est plus ou moins grande, montre la nécessité absolue de calculer la valeur de cette quantité *à l'origine,* en comptant les valeurs de P en abscisses, comme je l'ai dit plus haut. On obtient ainsi

$$M = \frac{28,80 \times 9,169 - 16,27 \times 3,688}{9,169 - 3,688},$$

d'où

$$M = 37,5,$$

nombre qui se rapproche suffisamment de 42,5, véritable poids moléculaire du chlorure de lithium anhydre.

Poids moléculaire de l'azotate de chaux dans l'alcool. — Deux déterminations consécutives ont donné les résultats suivants :

Première expérience.

$$P = 20^{gr},172, \qquad f' = 748^{mm},8.$$

Élévation du point d'ébullition

$$78^{\circ},45 - 77^{\circ},08 = 1^{\circ},37;$$

d'où, d'après les Tables,

$$f - f' = 42^{mm},2.$$

Il en résulte

$$M = 164,7.$$

Seconde expérience.

$$P = 32^{gr},22, \qquad f' = 748^{mm},8.$$

Élévation du point d'ébullition

$$79^{\circ},32 - 77^{\circ},08 = 2^{\circ},24;$$

d'où, d'après les Tables,

$$f - f' = 68^{mm},9.$$

Il en résulte

$$M = 160,8.$$

La valeur de M *à l'origine* est donc

$$M = \frac{164,7 \times 32,22 - 160,8 \times 20,172}{32,22 - 20,172};$$

d'où

$$M = 171.$$

Or, la valeur exacte de M est $CaAzO^3 = 164$, nombre fort voisin du précédent.

Poids moléculaire du chlorure de calcium dans l'alcool. — Les données de deux expériences consécutives ont été :

Première expérience.

$$P = 4^{gr},838, \qquad f' = 743^{mm},4.$$

Élévation du point d'ébullition de l'alcool

$$77^{\circ},61 - 77^{\circ},08 = 0^{\circ},53;$$

d'où, d'après les Tables de Regnault,

$$f - f' = 17^{mm},1.$$

Il en résulte, en posant, comme toujours, $k = 1$,

$$M = 97,5.$$

Seconde expérience.

$$P = 20^{gr},96, \qquad f' = 743^{mm},4.$$

Élévation du poids d'ébullition de l'alcool

$$80^{\circ},02 - 77^{\circ},08 = 2^{\circ},94;$$

d'où, d'après les Tables,

$$f - f' = 92^{mm},9.$$

Il en résulte

$$M = 77,28.$$

Ces deux valeurs de M étant notablement différentes, il y a lieu de calculer celle qui correspond à une valeur très petite de P, c'est-à-dire la valeur *à l'origine;* on trouve ainsi, en procédant comme ci-dessus :

$$M = \frac{97,5 \times 20,96 - 77,28 \times 4,838}{20,96 - 4,838},$$

d'où

$$M = 103,6.$$

Or le poids moléculaire véritable du *chlorure de calcium* est $CaCl^2 = 111$. L'accord est, encore ici, fort satisfaisant.

Il est, je pense, inutile de multiplier davantage ces exemples. Ceux qui précèdent suffisent pour montrer comment, sans faire aucune hypothèse sur la constitution des corps dissous, on peut arriver ainsi à la détermination des poids moléculaires, avec une approximation suffisante pour les besoins de la Chimie; et cela même dans les cas assez rares où, par suite de la combinaison des corps dissous avec une ou plusieurs molécules de dissolvant, la loi générale exprimée par la formule (8) semble être complètement en défaut.

On pourrait également y parvenir, en cherchant quel degré de combinaison avec le dissolvant il faut attribuer

au corps dissous, pour que les valeurs de M cessent de diminuer et restent constantes quand la concentration augmente. On trouverait ainsi pour la formule du chlorure de lithium, en dissolution dans l'alcool, $LiCl + 5H^2O$ et pour celle du chlorure de calcium, dans le même liquide, $CaCl^2 + 3H^2O$; mais ce moyen serait, à la fois, plus laborieux et moins général.

Ce moyen nouveau de déterminer les poids moléculaires, fondé sur la mesure de la tension de vapeur des dissolutions, est moins exact que celui qui est fondé sur la détermination de leurs températures de congélation et que j'ai décrit dans ce Recueil, il y a plusieurs années déjà (ces *Annales*, 5e série, t. XXVIII, 1883; 6e série, t. II, 1884; t. VIII, 1886). Il est aussi moins général. Il exige l'emploi de plus grandes quantités de matière. Par contre, il permet de recourir à l'emploi de dissolvants beaucoup plus nombreux et de choisir, dans chaque cas, ceux qui dissolvent le mieux ou altèrent le moins la substance étudiée. En fait, il m'a permis de déterminer physiquement, et d'une manière certaine, les poids moléculaires d'un certain nombre de sels, en employant l'alcool comme dissolvant (*Comptes rendus*, 20 août 1888) et de lever tous les doutes qui, après mes expériences cryoscopiques, pouvaient encore exister au sujet de leur véritable formule chimique. Plus récemment, il a permis à M. Ramsay (*Journ. of the chem. Society*, août 1889) de déterminer les poids atomiques de dix-huit métaux, en employant le mercure comme dissolvant volatil.

Il est évident que, pour obtenir, par cette méthode, des résultats suffisamment exacts, il faut que la tension de vapeur des corps dissous soit aussi faible que possible par rapport à celle du dissolvant. Dans une précédente publication (*Annales*, 6e serie, t. XV; 1888), j'ai recommandé de choisir le dissolvant et le corps dissous de telle sorte qu'il y ait une différence de 120°, au moins, entre leurs

points d'ébullition, ou que le rapport de leurs tensions de vapeur soit inférieur à 0,01. Il est facile de légitimer cette indication. Soient :

f la tension de vapeur du dissolvant volatil pur;
f' la tension de vapeur brute ou totale de la dissolution;
φ la tension de vapeur du corps dissous pur et φ' sa tension de vapeur partielle dans le mélange;
n le nombre de molécules du dissolvant volatil;
n' le nombre de molécules du corps dissous.

On a approximativement, comme je l'ai montré ailleurs (*loc. cit.*) et quelle que soit la proportion relative des corps mélangés,

$$\frac{f' - \varphi'}{f} = \frac{f'}{f} - \frac{\varphi}{f}\left(1 - \frac{n'}{n + n'}\right),$$

ou, en retranchant chaque membre de l'unité,

$$\frac{f - f' + \varphi'}{f} = \frac{f - f'}{f} + \frac{\varphi}{f}\left(1 - \frac{n'}{n + n'}\right),$$

ou, enfin, en multipliant de part et d'autre par $\frac{n + n'}{n}$ et effectuant les réductions,

$$\frac{f - f' + \varphi'}{f} \times \frac{n + n'}{n} = \frac{f - f'}{f} \times \frac{n + n'}{n} + \frac{\varphi}{f}.$$

Le premier membre de cette équation représente la valeur *exacte* de la diminution relative de tension de vapeur du dissolvant volatil, lorsque n' de ses molécules renferment n molécules de substance dissoute. On voit donc que, pour obtenir cette valeur, il faut ajouter $\frac{\varphi}{f}$ à la valeur *brute* $\frac{f - f'}{f} \times \frac{n + n'}{n}$.

La valeur normale de cette dernière quantité étant toujours voisine de 1, il faut, pour que la correction soit né-

gligeable, que le rapport $\frac{\varphi}{f}$, qui existe entre la tension φ du corps dissous et la tension f du dissolvant volatil, soit inférieur à 0,01. Cette condition est remplie pour les pressions inférieures à l'atmosphère, dès que la différence des points d'ébullition est supérieure à 120°.

ESSAI SUR L'ÉTUDE CALORIMÉTRIQUE DE L'ISOMÉRIE DES ACIDES;

PAR M. IW. OSSIPOFF.

C'est grâce à l'amabilité de deux éminents savants français, M. Berthelot et M. Friedel, que je suis redevable d'avoir pu effectuer ce travail, qui touche une question aussi intéressante que difficile à résoudre. En effet, dès qu'une méthode nouvelle vient d'être introduite dans la Chimie, on tente immédiatement de l'appliquer à l'étude de diverses questions, parmi lesquelles on en trouve toujours une : c'est la question sur l'isomérie de deux acides $C^4H^4O^4$ et de trois acides $C^5H^6O^4$.

Dans ces derniers temps, c'est l'application des méthodes physiques à l'étude approfondie des problèmes de la Chimie qui a attiré l'attention de beaucoup de chimistes. Malheureusement, ce ne sont pas toutes les méthodes qui permettent de pousser la précision aussi loin qu'on le voudrait. Il y en a cependant deux qui, selon toutes probabilités, sous peu deviendront classiques : d'un côté, je veux mentionner la méthode de la bombe calorimétrique de M. Berthelot; de l'autre, celle des mesures des conductibilités électriques, à laquelle les récents travaux de M. Lippmann et de M. Bouty ont fourni une extrême sensibilité.

Ayant étudié la méthode de la bombe calorimétrique, je tentai d'en profiter pour l'étude de cette même question qui plus d'une fois a été le sujet de mes recherches : je parle de l'isomérie des acides fumarique et maléique. Il est vrai, M. Louguinine aborda il y a quelque temps cette question : en opérant avec la bombe calorimétrique, il a réussi à montrer qu'en ce qui concerne la chaleur de combustion, l'isomérie desdits acides se manifeste d'une manière incontestable.

Or, si l'on se souvient des essais de M. Anschütz (1) sur les poids moléculaires des acides tartrique et racémique acétylés, déterminés par la méthode de M. Raoult, ainsi que des déterminations des poids moléculaires des acides fumarique et maléique, effectuées par MM. Paterno et Nasini (2), au moyen du même procédé, on conviendra, je crois, que toute tentative d'aborder une fois de plus près la question dont je viens de parler, doit être regardée comme utile. D'autant plus que trois homologues des acides en question, savoir : les acides citraconique, itaconique et mésaconique, ont, d'après les recherches de M. Louguinine, une chaleur de combustion sensiblement identique.

Voilà donc les motifs qui m'ont conduit à entreprendre quelques expériences de nature à fournir soit des données supplémentaires, soit des données nouvelles.

Cependant, avant de passer à l'exposé de la partie expérimentale, je me permets de faire une petite remarque afin d'éviter certains reproches. Il s'agit de l'élévation de la température pendant la combustion. J'avais l'intention de faire les expériences ci-dessous au laboratoire de M. Louguinine, et c'est pour sa bombe que je préparais les substances à étudier. Mais des circonstances imprévues

(1) *Berl. Ber.*, t. XXII, p. 982.
(2) *Zeitsch. f. Phys. Chem.*, t. II, p. 560; 1888.

m'obligèrent à recourir à l'hospitalité du laboratoire de M. Berthelot pour continuer mon travail. Or, la valeur en eau de la bombe de M. Louguinine étant environ deux fois et demie plus faible que celle de la bombe du Collège de France, et les poids de matière dont je disposais étant limités, de façon à ne pas me permettre d'accroître proportionnellement le poids, je dus me contenter d'une élévation de température moins notable.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

A. — Les données directes.

Toutes les expériences que je vais exposer ont été effectuées avec la bombe calorimétrique du Collège de France ; la valeur en eau de la bombe était $354^{cal},7$ (ce Recueil, 6e série, t. XIII, p. 296) et la valeur totale de l'appareil demeurait toujours la même, c'est-à-dire $2399^{cal},7$.

L'*acide nitrique* formé pendant la combustion était dosé par la titration à potasse ($\frac{1}{20}$ d'équivalent); j'ai pris $14^{Cal},3$ comme chaleur de formation et de solution d'un équivalent.

L'effet thermique de l'*oxydation* de la spirale en *fer* a été admis égal à 22^{cal} (1). Il y avait des cas, heureusement très rares, où la spirale n'a pas été complètement brûlée. Après avoir desséché la partie non oxydée, je la pesai alors et je retranchai du résultat l'effet thermique correspondant.

J'ai opéré sur quinze substances que je groupe de la manière suivante :

a. Cas de l'isomérie dite physique (polymérie?), acide racémique, racémate de méthyle, tartrate droit de méthyle;

b. Cas de l'isomérie dite de *structure* : acides cinnamique et atropique, acides térébique et téraconique;

---

(1) *Voir* ce Recueil, t. XVII, p. 84.

c. Cas de l'isomérie à être expliqués : acides α et β-diphénylsuccinIques, éthers éthyliques des acides α et β-diméthylsuccinIques, éthers méthyliques des acides fumarique et maléique.

a. — Isomérie dite « physique » (polymérie?).

Acide racémique hydraté $(C^4H^6O^6, H^2O)^n$.

Une purification très soignée du produit commercial m'a donné la substance à l'état de pureté, ce qui a été vérifié par la détermination de l'eau de cristallisation et par l'analyse de l'acide déshydraté. Ainsi j'ai trouvé :

		Calculé.
C.....	32,28	32,00
H.....	3,97	4,00

La combustion de l'acide hydraté a donné les chiffres suivants, pour 1^{gr} de substance brûlée à volume constant :

	cal
	1656,4
	1661,9
	1664,2
Moyenne....	1660,8

Voici les détails :

I.

Poids de substance.....	$0^{gr},6390$
Pyroxyline employée(1).	$0^{gr},0036$
$\Delta\theta$.....	$0^{\circ},49098$
Correction.....	$29^{cal},81$
Q_v.....	$1656^{cal},4$

II.

Poids de substance....	$0^{gr},6355$
Pyroxyline employée...	$0^{gr},0062$

(1) Il a été admis que 1^{gr} de pyroxyline dégage 2782^{cal}. *Voir* ce Recueil, t. XVII, p. 109.

$\Delta\theta$	$0^{\circ},4564$
Correction	$38^{cal},61$
Q_v	$1661^{cal},9$

III.

Poids de substance	$0^{gr},4323$
$\Delta\theta$	$0^{\circ},3091$
Correction	$22^{cal},00$
Q_v	$1664^{cal},20$

Acide racémique déshydraté $(C^4H^6O^6)^n$.

Cet acide était préparé par la déshydratation de l'acide hydraté, d'abord dans un courant d'air chaud et sec, et finalement à 110° dans l'étuve. Cet acide ne brûle complètement que sous forme de pastilles fortement pressées; autrement il laisse un dépôt de charbon plus ou moins considérable ou bien encore un résidu résineux.

Pour cet acide, j'ai trouvé pour 1^{gr} de substance à volume constant :

	1860,4
	1868,5
	1860,6
Moyenne...	$1863^{cal},2$

I.

Poids de substance	$0^{gr},3357$
$\Sigma\theta$	$0^{\circ},26701$
Correction	$18^{cal},97$
Q_v	$1860^{cal},4$

II.

Poids de substance	$0^{gr},6843$
$\Sigma\theta$	$0^{\circ},5424$
Correction	$22^{cal},43$
Q_v	$1868^{cal},5$

III.

Poids de substance	$0^{gr},5121$
$\Delta\theta$	$0^{\circ},4063$
Correction	$21^{cal},89$
Q_v	$1860^{cal},6$

Racémate de méthyle [$C^4H^4O^4(OCH^3)^2$].

C'est à M. Anschütz, professeur à Bonn, que je dois les remerciements les plus profonds pour l'envoi de ce produit intéressant, ainsi que pour l'échantillon de tartrate droit de méthyle.

La matière brûle très bien sous forme de minces pastilles; malheureusement je n'ai pas pu faire beaucoup d'expériences. En voici deux pour 1^{gr} à volume constant.

	cal
	3467,0
	3481,7
Moyenne....	3474,4

I.

Poids de substance.....	0^{gr},2757
$\Delta\theta$.....	0°,40933
Correction.....	26^{cal},00
Q_v.....	3467^{cal},0

II.

Poids de substance.....	0^{gr},3209
$\Delta\theta$.....	0°,47648
Correction.....	25^{cal},65
Q_v.....	3481^{cal},7

Tartrate droit de méthyle [$C^4H^4O^4(OCH^3)^2$].

Cette substance brûle complètement, quand on emploie une mèche de pyroxyline : c'est ce qui a été nécessaire, vu l'état de surfusion que cet éther garde avec une persistance vraiment frappante. Voici les chiffres obtenus pour 1^{gr} de substance à volume constant :

	cal
	3471,6
	3489,0
Moyenne....	3480,3

I.

Poids de substance....	$0^{gr},3903$
Pyroxyline employée...	$0^{gr},0056$
$\Delta\theta$.....	$0^{\circ},58060$
Correction.....	$37^{cal},71$
Q_v.....	$3461^{cal},6$

II.

Poids de substance.....	$0^{gr},5367$
Pyroxyline employée...	$0^{gr},0025$
$\Delta\theta$.....	$0^{\circ},79367$
Correction.....	$31^{cal},23$
Q_v.....	$3489^{cal},0$

b. Isomérie chimique proprement dite.

Ici j'ai étudié quatre corps dont la structure est admise par la plupart des savants. En effet, pour les deux acides de la formule $C^9H^8O^2$, cinnamique et atropique, on est d'accord pour admettre les formules suivantes :

$$\underbrace{\begin{array}{l} CH - C^6H^5 \\ \| \\ CH - CO.OH \end{array}}_{\text{Acide cinnamique.}} \qquad \underbrace{\begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ C(C^6H^5) - CO.HO. \end{array}}_{\text{Acide atropique.}}$$

Quant aux deux acides $C^7H^{10}O^4$, térébique et téraconique, on leur attribue, d'après les recherches de M. Roser, les formules suivantes :

$$\underbrace{\begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CH - C \quad \diagdown \; = (CH^3)^2. \\ | \qquad\qquad\quad O \\ CH_2 - CO \diagup \end{array}}_{\text{Acide térébique.}} \qquad \underbrace{\begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ C = C = (CH^3)^2. \\ | \\ CH^2 - CO.OH \end{array}}_{\text{Acide téraconique.}}$$

Acide cinnamique ($C^3H^7 - CO^2H$).

Cet acide m'a été fourni par la maison Kahlbaum.

Après plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante,

dans l'alcool, d'où l'acide a été précipité par l'eau, et finalement dans l'éther débarrassé d'alcool, je suis arrivé à un produit dont l'analyse a vérifié la pureté. Son point de fusion était 133°-134°.

Analyse.

			Calculé.
C.....	73,13	72,79	72,97
H.....	5,60	5,55	5,40

En faisant brûler cet acide, j'ai trouvé pour 1^{gr} à volume constant :

	7034,2
	7039,7
	7042,0
	7052,9
Moyenne.....	$7042^{cal},2$

I.

Poids de substance	$0^{gr},2769$
$\Sigma\theta$.....	$0^{\circ},8229$
Correction	$24^{cal},65$
Q_v.....	$7039^{cal},7$

II.

Poids de substance	$0^{gr},3342$
$\Sigma\theta$.....	$0^{\circ},98939$
Correction	$19^{cal},47$
Q_v.....	$7043^{cal},0$

III.

Poids de substance.....	$0^{\circ},3385$
$\Sigma\theta$.....	$1^{\circ},0023$
Correction	$16^{cal},82$
Q_v.....	$7052^{cal},9$

IV.

Poids de substance	$0^{gr},3785$
$\Sigma\theta$	$1^{\circ},1219$
Correction	$28^{cal},65$
Q_v.....	$7034^{cal},2$

Acide atropique $C^8H^7-CO^2H$.

J'ai préparé cet acide d'après la méthode de M. Fittig en partant de l'atropine (*Liebig's Ann.*, 195, p. 147). La purification s'effectue facilement et l'on arrive à un produit chimiquement pur. Le point de fusion était 105°-106°.

Analyse.

		Calculé.
C	73,07	72,97
H	5,32	5,40

Cet acide, comme son isomère ci-dessus, a donné des chiffres bien concordants, notamment pour 1^{gr} à volume constant :

	cal
	7049,1
	7053,4
	7055,3
Moyenne	7052,6

I.

Poids de substance	$0^{gr},4843$
$\Sigma\theta$	$1^{\circ},4333$
Correction	$24^{cal},18$
Q_v	$7049^{cal},1$

II.

Poids de substance	$0^{gr},4707$
$\Sigma\theta$	$1^{\circ},8957$
Correction	$27^{cal},86$
Q_v	$7053^{cal},4$

III.

Poids de substance	$0^{gr},3560$
$\Sigma\theta$	$1^{\circ},0568$
Correction	$23^{cal},18$
Q_v	$7055^{cal},3$

Acide térébique ($C^6H^9O^2-CO^2H$).

Grâce à l'amabilité de M. Friedel, j'ai eu à ma disposition l'acide térébique, préparé par M. Cailliot. Une seule cristallisation dans l'eau chaude était suffisante pour avoir un produit parfaitement pur. Il fondait à 173°-174°.

Analyse.

C.....	52,99	au lieu de	53,16
H.....	6,52	»	6,33

Cet acide brûle assez difficilement (¹). Toutefois, j'ai réussi à le faire brûler complètement, en me servant de minces pastilles, posées l'une sur l'autre. J'ai trouvé les chiffres suivants pour 1^{gr} à volume constant :

	cal
	4909,3
	4917,2
	4933,1
	4945,5
Moyenne.....	4926,3

I.

Poids de substance.....	$0^{gr},50965$
$\Sigma\theta$.....	$1^{\circ},05287$
Correction	$23^{cal},50$
Q_v.....	$4909^{cal},3$

II.

Poids de substance.....	$0^{gr},4731$
$\Sigma\theta$.....	$0^{\circ},9875$
Correction	$28^{cal},94$
Q_v.....	$4945^{cal},5$

III.

Poids de substance.....	$0^{gr},4512$
$\Sigma\theta$.....	$0^{\circ},9360$
Correction	$26^{cal},58$
Q_v.....	$4917^{cal},2$

(¹) C'est l'isocaprolactone, semble-t-il, qui se forme parmi les produits d'une combustion incomplète.

IV.

Poids de substance.....	$0^{gr},3514$
$\Sigma\theta$.....	$0^{\circ},7333$
Correction	$25^{cal},58$
Q_v.....	$4933^{cal},1$

Acide téraconique [$C^5H^8=(CO^2H)^2$].

Cet acide a été préparé par le procédé de M. Roser (*Liebigs' Ann.*, 220, p. 254); malheureusement le rendement n'était pas bon.

Soigneusement purifié, l'acide fondait à 158°-160°; l'analyse a vérifié sa pureté.

C.....	52,93	au lieu de	53,16
H.....	6,47	»	6,33

Il m'a donné les nombres que voici, pour 1^{gr} brûlé à volume constant :

	cal
	5044,9
	5032,8
Moyenne.....	5038,9

I.

Poids de substance.....	$0^{gr},2824$
$\Sigma\theta$.....	$0^{\circ},60377$
Correction	$23^{cal},57$
Q_v.....	$5044^{cal},97$

II.

Poids de substance	$9^{gr},2830$
$\Sigma\theta$.....	$0^{\circ},60345$
Correction	$23^{cal},22$
Q_v.....	$5032^{cal},79$

c. Isomérie chimique a être expliquée.

On peut rapporter à cette catégorie des composés organiques tels que les acides succiniques bisubstitués et

les acides fumarique et maléique. On faisait et l'on fait encore beaucoup d'hypothèses à cet égard, parmi lesquelles on en trouve quelquefois de très ingénieuses; mais pas une seule n'est incontestable, de sorte que jusqu'ici nous ne sommes pas encore arrivés aux conclusions définitives. La vérité est que nous nous y avançons de plus en plus, que nous gagnons du terrain; cependant pour le moment nous ne sommes pas maîtres de la question sur l'isomérie des composés ci-dessous, sauf l'anhydride maléique.

Les acides succiniques bisubstitués présentant des analogies avec les acides fumarique et maléique, il était très intéressant de voir comment ils se comportent au point de vue thermique. Je dois les substances dont j'ai déterminé les chaleurs de combustion à l'obligeance de MM. Anschütz et Zelinsky, à Odessa; je remercie bien ces savants.

Acide α-diphénylsuccinique.

$C^2H^2(C^6H^5)^2(CO^2H)^2, H^2O$.

Il a été brûlé avec la naphtaline, dont la chaleur de combustion était prise égale à 9692^{cal} pour 1^{gr} (1). Ainsi j'ai trouvé pour 1^{gr}, à volume constant :

	cal
	6402,5
	6432,8
Moyenne....	6417,7

I.

Poids de substance.....	$0^{gr},1815$
Naphtaline employée...	$0^{gr},0265$
$\Delta\theta$.....	$0^{\circ},60378$
Correction.....	$280^{cal},72$
(256,86 + 23,86),	
Q_v.....	$6432^{cal},8$

(1) *Voir* Berthelot et Louguinine, ce Recueil, t. XIII, p. 326.

II.

Poids de substance.....	$0^{gr},2087$
Naphtaline employée....	$0^{gr},0224$
$\Delta\theta$.....	$0^{\circ},65748$
Correction.....	$240^{cal},91$
$(217,12 + 23,79)$,	
Q_v.....	$6402^{cal},5$

Acide β-diphénylsuccinique $[C^2H^2(C^6H^5)^2 = (CO^2H)^2]$.

Cet acide, brûlé dans les mêmes conditions que son isomère l'α-acide, a donné les chiffres suivants pour 1^{gr} à volume constant :

	cal
	6750,9
	6752,0
Moyenne....	6751,5

I.

Poids de substance.....	$0^{gr},1920$
Naphtaline employée....	$0^{gr},0274$
$\Delta\theta$.....	$0^{\circ},66189$
Correction.....	$290^{cal},02$
$(265,59 + 24,43)$,	
Q_v.....	$6750^{cal},9$

II.

Poids de substance.....	$0^{gr},1848$
Naphtaline employée ...	$0^{gr},0192$
$\Delta\theta$.....	$0^{\circ},60778$
Correction.....	$210^{cal},0$
$(186,11 + 24,00)$	
Q_v.....	$6752^{cal},0$

α-Diméthylsuccinate d'éthyle

$[C^2H^2(CH^3)^2 = (CO^2C^2H^5)^2]$.

Bouillant à 220°-221°.

Pour cet éther, dont l'acide correspondant fond à 123°, j'ai trouvé pour 1^{gr} à volume constant :

	cal
	6417,2
	6418,9
	6424,1
Moyenne.....	6420,1

I.

Poids de substance.....	$0^{gr},3431$
$\Delta\theta$	$0^{\circ},92978$
Correction	$27^{cal},93$
Q_v.....	$6418^{cal},92$

II.

Poids de substance	$0^{gr},3963$
$\Delta\theta$.....	$1^{\circ},07243$
Correction.....	$29^{cal},29$
Q_v	$6417^{cal},23$

III.

Poids de substance.....	$0^{gr},3842$
$\Delta\theta$	$1^{\circ},04092$
Correction.....	$28^{cal},72$
Q_v.....	$6424^{cal},08$

β-diméthylsuccinate d'éthyle $C^2H^2(CH^3)^2=(CO^2C^2H^{52})$

Point d'ébullition : 217°-218°.

Cet éther, ainsi que son isomère ci-dessous, m'a été donné par M. Zelinsky. Puisque l'acide correspondant à l'éther, avec point d'ébullition 217°-218°, fond à une température plus élevée (192°), je désigne cet éther par l'indice β, l'autre étant distingué par α (c'est la manière de distinguer les acides diphénylsucciniques).

L'éther en question brûle très bien, il m'a donné les chiffres que voici pour 1^{gr} à volume constant :

	cal
	6434,3
	6451,9
	6473,6
Moyenne.....	6453,3

I.

Poids de substance.....	$0^{gr},3338$
$\Delta\theta$.....	$0^{\circ},90892$
Correction.....	$26^{cal},58$
Q_v.....	$6451^{cal},92$

II.

Poids de substance.....	$0^{gr},3354$
$\Delta\theta$.....	$0^{\circ},9167$
Correction.....	$27^{cal},65$
Q_v.....	$6473^{cal},58$

III.

Poids de substance.....	$0^{gr},4096$
$\Delta\theta$.....	$1^{\circ},11104$
Correction.....	$29^{cal},58$
Q_v.....	$6434^{cal},26$

Maléate de méthyle $C^2H^2(CO^2CH^3)^2$.

M. Anschütz (*Berl. Ber.*, 1879, p. 2280) et moi (*Berl. Ber.*, 1879, p. 2095), nous avons indiqué autrefois les conditions dans lesquelles on réussit à préparer les éthers de l'acide maléique. Malgré toutes les précautions prises, le composé étudié a subi une transformation partielle (de 1 à 2 pour 100) en son isomère, grâce aux distillations répétées. Débarrassé autant que possible de son isomère, il bout à 205°-206°.

Après avoir été analysé, il a été brûlé sans intermédiaire quelconque; voici les chiffres obtenus pour 1^{gr} à volume constant.

	cal
	4651,7
	4647,8
Moyenne....	4649,8

I.

Poids de substance.....	$0^{gr},5098$
$\Delta\theta$.....	$0^{\circ},99807$
Correction.....	$25^{cal},72$
Q_v.....	$4647^{cal},8$

II.

Poids de substance.....	$0^{gr},5339$
$\Delta\theta$.....	$1^{\circ},04316$
Correction	$19^{cal},25$
Q_v.....	$4651^{cal},72$

Fumarate de méthyle $[C^2H^2(CO^2CH^3)^2]$.

Je l'ai préparé suivant les indications que j'ai données autrefois. Il a été purifié par cristallisation dans l'acétone pure et dans l'éther anhydre.

Il fondait à 102°; l'analyse a vérifié sa pureté.

Il a donné les chiffres suivants, pour 1^{gr} à volume constant :

	cal
	4605,5
	4599,6
Moyenne....	4602,6

I.

Poids de substance.....	$0^{gr},5336$
$\Delta\theta$.....	$1^{\circ},0257$
Correction.....	$3^{cal},9$
Q_v.....	$4605^{cal},6$

II.

Poids de substance.....	$0^{gr},6373$
$\Delta\theta$.....	$1^{\circ},23176$
Correction.....	$24^{cal},64$
Q_v.....	$4599^{cal},62$

Anhydride maléique $(C^4H^2O^3)$.

Ce corps a été préparé suivant la méthode de M. Anschütz. Je l'ai ensuite purifié par distillations réitérées à pression réduite, et j'en ai fait l'analyse. Il fondait à 52°.

On sait que cet anhydride ne se combine avec l'eau que lentement; je l'ai donc brûlé dans la bombe calori-

métrique, sans précautions particulières, et j'ai trouvé pour 1^{gr} à volume constant :

	cal
	3432,2
	3443,2
Moyenne....	3437,9

I.

Poids de substance.....	$1^{gr},0203$
$\Delta\theta$	$1^{\circ},47619$
Correction.....	$27^{cal},29$
Q_v	$3443^{cal},74$

II.

Poids de substance.....	$0^{gr},9763$
$\Delta\theta$	$1^{\circ},40827$
Correction.....	$27^{cal},15$
Q_v	$3432^{cal},21$

B. — Les calculs supplémentaires.

1° Pour raccourcir, je me permets d'introduire les désignations suivantes : j'appellerai dans la suite par Q^g la chaleur de combustion de 1^{gr} de substance à volume constant; Q_v^m la chaleur d'une molécule de substance à volume constant; Q_p^m la chaleur d'une molécule de substance à pression constante; Q_f^m la chaleur de formation d'une molécule de substance.

On sait que, à partir des éléments, M. Berthelot a proposé (1) une formule qui permet de passer de la chaleur de combustion à volume constant à celle sous la pression constante; la voici

$$Q_{Tp} = Q_{Tv} + 0,5424\,(n' - n''),$$

n' et n'' étant respectivement les nombres des molécules

(1) *Mécanique chimique*, t. I, p. 115.

gazeuses de l'oxygène et de l'acide carbonique (et de l'azote, si l'on opère sur les matières azotées).

C'est de cette formule que je me servirai.

Lorsqu'il s'agira de chaleur de formation, je prendrai, suivant les récentes déterminations faites par MM. Berthelot et Petit [1], $94^{Cal},3$ comme chaleur de formation de l'acide carbonique, à partir du carbone diamant. Quant à la chaleur de formation de l'eau, je prends 69^{Cal}.

Ceci posé, nous allons faire les calculs supplémentaires eux-mêmes.

Acide racémique hydraté. — Nous avons $Q^g = 1660^{Cal},0$ d'après l'équation

$$C^4H^6O^6, H^2O + O_5 = 4CO^2 + 4H^2O,$$

nous aurons

$$Q_v^m = 278^{cal},37, \qquad Q_p^m = 277^{cal},56, \qquad Q_f^m = +375^{cal},60.$$

Acide racémique déshydraté. En partant de

$$Q^f = 1863^{cal},2,$$

on aura

$$Q_v^m = 279^{cal},47, \qquad Q_p^m = 278^{cal},66, \qquad Q_f^m = +305^{cal},5.$$

Racémate de méthyle. — Étant donné

$$Q^g = 3474^{cal},4,$$

on a

$$Q_v^m = 618^{cal},44, \qquad Q_p^m = 618^{cal},17, \qquad Q_f^m = +292^{cal},6.$$

Tartrate droit de méthyle. — Nous avons

$$Q^g = 3480^{cal},3;$$

suivant l'équation

$$C^4H^4O^4(OCH^3)^2 + O^{11} = 6CO^2 + 5H^2O,$$

---

[1] Ce Recueil, t. XVII, p. 80.

nous aurons

$$Q_v^m = 619^{cal},48, \qquad Q_p^m = 619^{cal},21, \qquad Q_f^m = +291^{cal},6.$$

Acide cinnamique. — On a

$$Q^g = 7042^{cal},2;$$

l'équation étant

$$C^9H^8O^2 + O^{20} = 9CO^2 + 4H^2O,$$

on aura

$$Q_v^m = 1042^{cal},25, \qquad Q_p^m = 1042^{cal},79, \qquad Q_f^m = +81^{cal},9$$

Acide atropique. — On a

$$Q^g = 7052^{cal},6;$$

et ensuite

$$Q_v^m = 1043^{cal},79, \qquad Q_p^m = 1044^{cal},79, \qquad Q_f^m = +80^{cal},4$$

Acide térébique. — On a

$$Q^g = 4926^{cal},3;$$

en tenant compte de l'équation

$$C^7H^{10}O^4 + O^{15} = 7CO^2 + 5H^2O,$$

on trouve

$$Q_v^m = 778^{cal},35, \qquad Q_p^m = 778^{cal},62, \qquad Q_f^m = +226^{cal},5.$$

Acide téraconique. — Nous avons trouvé

$$Q^g = 5038^{cal},9;$$

par conséquent, nous aurons

$$Q_v^m = 796^{cal},14, \qquad Q_p^m = 796^{cal},41, \qquad Q_f^m = +208^{cal},7.$$

Acide α-diphénylsuccinique. — L'équation étant

$$C^2H^2(C^6H^5)^2(CO^2H)^2, H^2O + O^{35} = 16CO^2 + 8H^2O,$$

nous avons trouvé

$$Q^g = 6417^{cal},7;$$

et nous aurons

$$Q_v^m = 1848^{cal},3, \qquad Q_p^m = 1849^{cal},11, \qquad Q_f^m = +211^{cal},7.$$

Acide β-diphénylsuccinique. — On a

$$Q^g = 6751^{cal},5;$$

et par suite

$$Q_v^m = 1822^{cal},9, \qquad Q_p^m = 1823^{cal},71, \qquad Q_f^m = +168^{cal},1.$$

α-diméthylsuccinate d'éthyle. — On a

$$Q^g = 6420^{cal},1;$$

d'après l'équation

$$C^2H^2(CH^3)^2(CO^2C^2H^5)^2 + O^{25} = 10CO_2 + 9H^2O,$$

on aura

$$Q_v^m = 1296^{cal},9, \qquad Q_p^m = 1298^{cal},2, \qquad Q_f^m = +265^{cal},8.$$

β-diméthylsuccinique d'éthyle. — On a

$$Q^g = 6453^{cal},3,$$

et ensuite

$$Q_v^m = 1303^{cal},6, \qquad Q_p^m = 1304^{cal},9, \qquad Q_f^m = +259^{cal}.$$

Fumarate d'éthyle. — Il a été trouvé

$$Q^g = 4602^{cal},6;$$

en tenant compte de l'équation

$$C^2H^2(CO^2CH^3)^2 + O^{12} = 6CO^2 + 4H^2O,$$

on trouvera

$$Q_v^m = 661^{cal},25, \qquad Q_p^m = 661^{cal},25, \qquad Q_f^m = +180^{cal},5.$$

Maléate de méthyle. — On a

$$Q^g = 4649^{cal},8,$$

et, ensuite

$$Q_v^m = 669^{cal},57, \qquad Q_p^m = 669^{cal},57, \qquad Q_f^m = +172^{cal},2.$$

Anhydride maléique. — J'ai trouvé

$$Q^g = 3437^{cal},9,$$

l'équation est

$$C^4H^2O^3 + O^6 = 4CO^2 + H^2O;$$

donc, nous avons

$$Q_v^m = 336^{cal},92, \qquad Q_p^m = 336^{cal},38, \qquad Q_f^m = +109^{cal},8.$$

2° Avant de passer aux conclusions, je calculerai encore les chaleurs de formation des acides tartrique, diméthylsuccinique, fumarique et maléique, à l'aide des données pour les éthers étudiés.

Pour l'*acide tartrique*, nous avons l'équation

$$C^4H^6O^6 + O^5 = 4CO^2 + 3H^2O \ldots\ldots \quad + 584^{cal},2$$

mais nous avons eu

$$275^{cal},2$$

comme chaleur de combustion ; donc la chaleur de formation, à partir des éléments, serait

$$Q_f^m = +309^{cal},0.$$

Les acides diméthylsucciniques brûlent suivant l'équation

$$C^6H^{10}O^4 + O^{13} = 6CO^2 + 5H^2O \ldots\ldots \quad + 910^{cal},8$$

et nous avons trouvé pour

L'acide α ..... $Q_p^m = 645^{cal},2$
Et l'acide β ..... $Q_p^m = 651^{cal},9$

par conséquent, nous aurons pour l'acide α

$$Q_f^m = +265^{cal},6,$$

et pour l'acide β — $Q_f^m = +258^{cal},9$.

Quant aux acides *fumarique* et *maléique*, c'est suivant l'équation

$$C^4H^4O^4 + O^6 = 4CO^2 + 2H^2O \ldots\ldots \quad + 515^{cal},2$$

qu'ils brûlent; donc nous aurons

Acide fumarique	$Q^m_f = +197^{cal},9$
» maléique	$Q^m_f = -189^{cal},6$

PARTIE THÉORIQUE.

Il y a environ vingt-cinq ans, M. Berthelot (1) a énoncé une règle qui établissait la relation approchée entre les chaleurs de combustion des éthers composés et celle des acides et des alcools correspondants. Depuis, M. Louguinine (2) l'avait appliquée avec succès à la détermination des chaleurs de combustion des acides, tels que l'acide citrique, lactique, etc.

D'après cette règle, la chaleur de combustion d'un acide est très approximativement égale à celle de son éther, moins la chaleur de combustion de l'alcool correspondant, augmentée de la valeur constante 2^{Cal}, toutes les deux prises autant de fois que le résidu alcoolique entre dans la molécule de l'éther.

Soient Q_{ac} la chaleur de combustion d'un acide, Q_{et} et Q_{al} celles de l'éther et de l'alcool, on peut alors exprimer la règle ci-dessus par la formule que voici

$$Q_{ac} = Q_{et} - (Q_{al} + 2)^n,$$

n étant le nombre des hydroxyles basiques. Nous nous servirons de cette formule tout à l'heure.

CONCLUSIONS SPÉCIALES.

A. *Isomérie dite «physique»*. — En partant du racémate de méthyle et en calculant, nous trouvons aisément

$$274^{cal},2$$

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, p. 417, et 5e série, t. IX, p. 338.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. VIII, p. 128.

pour la chaleur de combustion d'une molécule de l'acide racémique, tel qu'il existe dans du racémate de méthyle.

De même, nous aurons

$$275^{cal},2$$

comme chaleur de combustion d'une molécule de l'acide tartrique droit.

En combinant ces deux nombres avec les données thermiques citées plus haut, nous arrivons aux conclusions suivantes :

1° L'écart (0,4 pour 100) entre les chaleurs de combustion de l'acide racémique dans les deux états étudiés ne dépasse pas les limites des erreurs habituelles des expériences de ce genre; donc ces chaleurs ne diffèrent pas pour les molécules supposées également simples.

Ce résultat n'est pas, du reste, inattendu : en 1875, MM. Berthelot et Jungfleisch [1] ont déduit de leurs expériences, opérées par la méthode de dissolution, que la combinaison de l'acide racémique déshydraté *solide* avec de l'eau *solide* doit s'effectuer avec un effet thermique presque nul [2].

2° On est d'accord pour regarder la molécule de l'acide tartrique comme simple. Malheureusement, nous ne savons pas *avec certitude* la grandeur de la molécule de l'acide racémique, soit libre (hydraté ou déshydraté), soit combiné. Ainsi, les chiffres donnés pour cet acide sont calculés dans l'hypothèse que la molécule de l'acide racémique est aussi simple que celle de l'acide tartrique. Or cette hypothèse est-elle bien probable? Je crois que non :

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IV, p. 150.

(2) En calculant une de mes expériences (*C. R.*, t. CVIII, p. 811) j'ai fait une erreur : par hasard, j'ai pris Q_{n+1} pour θ_n. Une fois l'erreur faite, je l'ai répétée mécaniquement (*C. R.*, t. CVIII, p. 1105); c'est pourquoi j'ai recalculé ces expériences et j'ai donné plus tard (*C. R.*, t. CIX, p. 475) des chiffres corrigés.

les recherches de M. Anschütz ([1]) et de M. Raoult ([2]), aussi bien que le mode de formation synthétique de l'acide racémique, nous engagent à regarder cette molécule comme deux fois plus grande. Sa formation même par l'union de l'acide tartrique droit et de l'acide tartrique gauche, d'après MM. Berthelot et Jungfleisch ([3]), dégage $+ 4^{Cal},41$. Les chaleurs même de combustion fourniraient environ 2^{Cal}, écart inférieur à un deux-centième de la valeur de ces dernières, qui donnent une mesure moins sensible du phénomène. En tous cas, nous mettons ainsi en évidence la polymérie ([4]).

B. *Isomérie chimique proprement dite.* — M. Berthelot a établi, il y a longtemps ([5]), qu'au point de vue thermique les vrais isomères chimiques ne diffèrent pas sensiblement. Moi-même, je l'ai aussi montré sur les chaleurs de combustion et de formation de deux mononaphtènes isomériques, découvertes par M. Markownikoff. Mais M. Berthelot a établi également que la chose allait autrement lorsqu'il s'agissait des composés isomériques, dans le cas où leur fonction n'est pas identique ([6]). Pour les corps dits *métamères,* c'est donc un fait bien connu. Pour n'en prendre que quelques exemples :

([1]) Anschutz et Bennest, *Berl. Ber.*, t. XVIII, p. 1399; Anschutz et Pulfrich, *Berl. Ber.*, t. XXII, p. 982.

([2]) *Zeitschr. f. Phys. Chem.*, t. I, p. 186; 1887.

([3]) *Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. IV, p. 151.

([4]) *Voir* Berthelot, *Leçon sur l'isomérie faite devant la Société chimique de Paris, en* 1863 : *Relations thermochimiques des corps polymères*, p. 33. — *Formation thermique des corps isomères* (*Bulletin de la Société chimique,* 2e série, t. XXVIII, p. 530; 1877; *Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. XXIII, p. 188; *Annuaire du Bureau des Longitudes pour* 1888. p. 694).

([5]) *Bulletin de la Société chimique,* 2e série, t. XXVIII, p. 539; 1877.

([6]) *Leçon sur l'isomérie faite en* 1863, etc., p. 102. — *Bulletin de la Société chimique,* 2e série, t. XXVIII, p. 532; 1877. — *Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. XXIII, p. 189; 1881.

			Cal	
1.	C^3H^6O.	CH^3-CH^2-CHO - aldéhyde propionique.....	+ 420	
		$CH^3-CO-CH^3$ - acétone.....	+ 424	
4.	C^2H^6O.	CH^3-CH^2OH - alcool éthylique. ...	+ 342,5	
		CH^3-O-CH^3 - éther méthylique. . .	+ 344,2	(Berthelot)
2.	$C^4H^{10}O$.	C^4H^9-OH - alcool butylique de fermentation.....	+ 637	(Louguinine)
		$C^2H^5-O-C^2H^5$ - éther éthylique....	+ 649	(Berthelot)
3.	$C^3H^6O^2$.	$C^2H^5-CO^2H$ - acide propionique...	+ 366,9	(Louguinine)
		$CHO-OC^2-H^5$ - formiate d'éthyle. .	+ 380,6	(Berthelot)

On voit que l'écart (pris par rapport à la moyenne), ne dépassant pas 0,5 pour 100 dans le premier cas, monte à une valeur de plus en plus forte dans les autres (2,3, 3,6 et 7,5 pour 100).

Mais il y a des cas d'isomérie plus délicats, pour ainsi dire. Je citerai comme exemple les récentes recherches de MM. Berthelot et Petit [1] sur les camphres nitrés : on y a trouvé un écart entre les chaleurs de combustion trop fort pour qu'on puisse l'attribuer à l'erreur de l'expérience, et cela était en concordance avec la différence de leur comportement chimique [2].

En passant maintenant aux acides que j'ai étudiés et qui nous offrent un bon exemple de l'isomérie de structure, nous voyons que :

1° D'après leurs chaleurs de combustion, les acides cinnamique et atropique doivent être regardés comme de vrais isomères chimiques d'une fonction parfaitement identique;

2° Tandis que la différence dans la structure moléculaire des acides térébique et téraconique se manifeste nettement dans leurs chaleurs de combustion, l'écart entre celles-ci est environ 2,3 pour 100.

---

(1) *Annales de Chimie*, 6e série, t. XX, p. 5; mai 1890.

(2) Cf. *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XXVIII, p. 532; 1877.

Il est évident qu'il y a une question qu'on peut poser, savoir : cet écart lui-même ne dépend-il pas de la nature non saturée de l'acide téraconique, autrement dit de cette double liaison qu'on y admet (¹) ?

Une nouvelle tentative d'aborder cette question a été entreprise par moi. J'ai fait [comme le faisait déjà M. Weltner (²)] réagir l'acétone monochloré sur l'éther acétacétique sodé, dans l'espoir d'arriver à un composé de la formule brute $C^9H^{14}O^4$, qui, d'après son mode de formation, serait l'α-β-diacétopropionate d'éthyle

$$\begin{array}{l} CH^2 - C^2H^3O \\ | \\ CH - C^2H^3O \\ | \\ CO^2 . C^2H^5 \end{array}$$

ou, ce qui revient au même, l'acétonyle-acétacétate d'éthyle

$$\begin{array}{l} C^2H^3O \\ | \\ CH - C^3H^5O \\ | \\ CO . OC^2H^5. \end{array}$$

Tout porte à croire que l'acide correspondant $C^7H^{10}O^4$ doit être visqueux et instable; or, en faisant brûler l'éther même, on pourrait alors, à l'aide de la règle de M. Berthelot déjà citée, calculer la chaleur de combustion de l'acide. Malheureusement, même après les trois distillations (à pression réduite, bien entendu) du produit de la réaction, je n'étais pas encore arrivé à un produit homogène (³).

Donc la question posée demeure ouverte.

(¹) Cf. BERTHELOT, *Leçon sur l'isomérie faite en* 1863 : *Kénomérie*, p. 120. — *Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, t. XXIII, p. 190 : *Benzine* et *Dipropargyle*.

(²) *Berl. Ber.*, t. XVII, p. 66.

(³) J'espère publier sous peu, dans le *Bulletin de la Société chimique*, une petite Note sur ce sujet.

C. *Isomérie chimique à être expliquée.* — 1° Ici nous avons d'abord à faire avec les éthers éthyliques des acides succiniques diméthylés.

Des chaleurs de combustion de ces éthers on calcule aisément, suivant la règle de M. Berthelot, celle des acides correspondants.

Ainsi nous avons respectivement

$$645^{Cal},2 \quad \text{et} \quad 651^{Cal},9$$

pour les acides α- et β-diméthylsucciniques.

La chaleur de combustion de l'acide succinique étant 354^{Cal}, celle d'un acide succinique diméthylé devrait être

$$644^{Cal} \quad \text{ou} \quad 654^{Cal},$$

d'après la valeur thermique de la différence homologique (CH^2) : 145^{Cal} ou 150^{Cal}).

Il est facile de voir que l'écart ainsi trouvé monte à 1 pour 100 ; comme cela, par exemple, a lieu, suivant M. Louguinine, dans le cas du paraldéhyde et métaldéhyde, où ce savant a trouvé :

Métaldéhyde.....	$805^{Cal},3$
Paraldéhyde	$813^{Cal},2$

Cependant cette comparaison, à ce qu'il semble, n'est que curieuse, car nous devons tenir compte de ce que, la règle de M. Berthelot étant empirique, nous ne sommes pas en droit de garantir l'exactitude absolue des chiffres calculés.

2° Passons aux acides diphénylsucciniques. En admettant que l'effet thermique de l'addition d'une molécule d'eau de cristallisation à l'acide α- diphénylsuccinique soit négligeable par rapport à la chaleur de combustion de l'acide lui-même, on supprimerait alors 69^{Cal}, chaleur de formation d'une molécule d'eau, et l'on aurait pour l'acide déshydraté

$$1779^{Cal},3.$$

On peut évaluer l'effet thermique de la substitution d'un groupe de phényle à un groupe de méthyle. En effet, la chaleur de combustion de l'acide acétique liquide étant égale à $210^{Cal},3$, celle de l'acide solide doit être $210,3 - 2,5 = 207^{Cal},8$.

D'autre part, nous avons $771^{Cal},5$ comme chaleur de combustion de l'acide benzoïque. Il s'ensuit que le remplacement du méthyle par le phényle doit dégager

$$771,5 - 207,8 = 563^{Cal},7.$$

Ainsi, le nombre théorique de la chaleur de combustion d'un acide succinique diphénylé serait

$$1771,4 \quad \text{ou} \quad 1781,4;$$

car on a

$$354 + [563,7 \times 2] + [145 \times 2]$$

ou

$$354 + [562,7 \times 2] + [150 \times 2].$$

Dans le cas de l'acide β-diphénylsuccinique, il faudrait, pour la différence homologique, admettre une valeur thermique très forte, notamment 170^{Cal}; nous aurions alors

$$1821^{Cal},4.$$

Nous avons trouvé plus haut pour les acides déshydratés

$$\alpha - 1779^{Cal},3,$$
$$\beta - 1822^{Cal},9,$$

ce qui donne un écart très sensible, savoir à peu près 2,4 pour 100.

Hâtons-nous de noter que dans les cas des acides succiniques dialkylés, c'est toujours l'acide β, c'est-à-dire l'acide moins soluble et fondant à une température plus élevée, qui a la chaleur de combustion plus grande.

3° En ce qui concerne les acides de la formule $C^4H^4O^4$,

mes expériences ont confirmé, généralement parlant, les résultats publiés par M. Louguinine.

On tire des chaleurs de combustion des éthers les valeurs suivantes pour les acides correspondants :

Acide fumarique.....	$317^{Cal},3$
Acide maléique.....	$325^{Cal},6$

Le premier de ces nombres est presque identique à celui de M. Louguinine (1), qui a trouvé 318^{Cal} comme chaleur de combustion de l'acide fumarique.

Quant à l'autre, il est un peu faible, parce que le chiffre trouvé par M. Louguinine pour l'acide maléique est égal à 331^{Cal}. Peut-être cela dépend-il de la présence de traces de *fumarate* de méthyle dans l'éther maléique dont je me suis servi : quelque petites qu'elles soient, elles ont certainement pu avoir une influence.

Quoi qu'il en soit, l'écart entre les chiffres trouvés, soit par M. Louguinine, soit par moi, est toujours du même genre : la chaleur de combustion de l'acide maléique est plus grande que celle de l'acide fumarique.

4° Il ne nous reste qu'à dire quelques mots sur l'anhydride maléique.

Au point de vue thermique, le nom d'*anhydride maléique* se trouve confirmé : la chaleur de combustion de ce composé est effectivement plus près de celle de l'acide maléique.

De plus, d'après les chaleurs de combustion, la formation de l'acide fumarique, en partant de l'anhydride maléique, doit s'effectuer avec un effet thermique sensiblement plus fort que cela n'a lieu dans le cas de formation de l'acide maléique.

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. CVI, p. 1289.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES.

Dans l'exposé des expériences, on a pu voir jusqu'où va la précision de la méthode de la bombe calorimétrique. Et pourtant, dans quelques cas, nous ne pouvons nous en servir que comme d'une méthode diagnostique. En effet, c'est justement cette conclusion qu'on tire des expériences avec les acides succiniques dialkylés et avec les acides $C^4H^4O^4$.

Rappelons-nous que l'acide β, fondant à plus haute température et étant moins soluble, a une chaleur de combustion plus grande :

	Point de fusion.	Chaleur de combustion.
		Cal
Acide α-diphénylsuccinique, plus soluble...	222°	1779,3
» β- » moins soluble..	229	1822,9
Acide α-diméthylsuccinique, mieux soluble..	123	645,2
» β- » moins soluble..	192	651,9

Il est bien singulier que les acides fumarique et maléique, présentant beaucoup d'analogies chimiques avec les acides ci-dessus au point de vue thermique, se comportent tout autrement :

Acide maléique, plus soluble....	130°	$325^{Cal},6$
Acide fumarique, moins soluble.	au-dessus de 200°	318^{Cal}.

Il y a encore une chose à remarquer : pour les acides succiniques diphénylés, nous avons la différence entre leurs chaleurs de combustion, qui dépasse 2 pour 100, tandis que pour les acides diméthylés nous n'avons que 1 pour 100. Il est vrai que les chiffres pour ces derniers acides sont en quelque sorte théoriques. Cependant je doute que les données tirées directement de la combustion des acides eux-mêmes présentent une grave discordance avec les données calculées. A en juger d'après

ces données, les acides fumarique et maléique seraient plus près des acides succiniques diphénylés que des acides diméthylés. Or, c'est sous toutes réserves qu'on pourrait le dire, parce que, dans cette série des isomères chimiques, on doit toujours tenir compte d'une extrême facilité de transposition intramoléculaire.

On peut faire un rapprochement qui paraît être bien curieux. Soient Q_1 et Q_2 les chaleurs de combustion des deux composés quelconques, Q_1 étant plus grand que Q_2 ; si nous calculons le quotient

$$\frac{(Q_1 - Q_2)100}{\frac{Q_1 + Q_2}{2}},$$

voici ce que nous aurons :

		Cal	$\frac{(Q_1 - Q_2)100}{\frac{Q_1 + Q_2}{2}}$.
$C^4H^4O^4$....	Acide maléique.....	325,6	2,5
	Acide fumarique.....	317,3	
$C^{16}H^{14}O^4$...	Acide β-diphénylsuccinique.....	1822,9	2,4
	Acide α-diphénylsuccinique.....	1779,3	
$C^{10}H^{15}AzO^3$	Camphre nitré dit α (1)...	1371,4	2,6
	Nitrocamphre phénol.....	1335,3	
$C^7H^{10}O^4$...	Acide téraconique.....	796,1	2,3
	Acide térébique.....	778,4	

Je ne veux pas insister sur ce que ledit quotient manifeste la tendance à être à peu près constant, vu le manque des données nécessaires, d'autant plus que mes propres expériences ne sont pas assez nombreuses. Quoi qu'il en soit, maintenant nous rencontrons quelques difficultés.

Si certains savants penchent à admettre la formule

(1) BERTHELOT et PETIT, *Annales de Chimie*, 5e série, t. XX, p. 5; mai 1890.

lactonique pour un des acides $C^4H^4O^4$, c'est à l'acide maléique qu'on l'attribue. Et cependant cela n'est pas en concordance avec les données thermiques, puisqu'un vrai acide lactonique, l'acide térébique, a une chaleur de combustion plus faible que son isomère bibasique, l'acide téraconique.

D'ailleurs, on rencontre de nouveau une difficulté, lorsqu'on veut pousser plus loin le rapprochement des acides $C^4H^4O^4$ d'un côté et des acides diphénylsucciniques de l'autre : la chaleur de combustion de l'acide α, d'après toutes les analogies physiques et chimiques, devrait être sensiblement plus forte que celle de l'acide β.

Nous avons, du reste, dû attendre quelque chose de semblable, vu les résultats des recherches de M. Louguinine (1) sur les acides $C^5H^6O^4$ et plus tard sur les isomères physiques, tels que des bornéols, des camphres, etc. (2). Dans les deux cas cités, ce savant n'a pas réussi à trouver des données numériques qui pussent mettre en évidence l'existence de l'isomérie chimique, ou bien encore de structure.

De plus, dans le cas des acides citraconique, itaconique et mésaconique, l'isomérie, chose intéressante, ne se manifeste pas autant que cela a quelquefois lieu dans les cas des isomères physiques. En effet, il est trouvé :

	Cal	$\frac{(Q_1 - Q_2)100}{\frac{Q_1 + Q_2}{2}}$
Acide mésaconique.....	479,0	0,5
Acide itaconique.....	476,6	

en même temps, on a :

	Cal	
Hydrate de caoutchine.....	1475,1	0,7
Bornéol (de Dryobalanops)....	1464,7	
Terpilénol actif.....	1478,1	0,9

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. CVI, p. 1289.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XVIII, novembre 1889.

En revenant aux acides $C^5H^6O^4$, nous nous souviendrons que leur isomérie, bien ou mal, s'explique toutefois par la théorie de structure. Quelles que soient les formules admises pour ces acides, on les regarde toujours comme étant dicarboxylés et ayant une double liaison. Par conséquent, il n'y a rien de singulier que ces acides aient des chaleurs de combustion presque identiques.

Il en est tout autrement une fois que nous passons aux acides $C^4H^4O^4$. Cependant, au point de vue thermique, l'isomérie en question n'est pas du même genre que celle des acides racémique et tartrique : résultat qui est en contradiction avec l'opinion ou, pour mieux dire, l'hypothèse émise dans le temps, comme on sait, par M. Erlenmeyer (1). Le comportement thermique étant différent, cela indique une profonde différence dans la structure des acides à étudier. Ainsi, une fois de plus, la formule lactonique d'un de ces acides devient probable.

Il résulte de tout ce que je viens d'exposer que la méthode de la bombe calorimétrique, étant très élégante et très précise, peut être employée comme une très bonne mesure *diagnostique*. Elle peut mettre en évidence le fait de l'isomérie avec fonction pareille, par opposition avec l'isomérie avec fonction différente ; mais jusqu'à présent elle ne nous a pas encore permis de distinguer entre les isoméries avec similitude de fonction. Toutefois, il est bien possible que les nouvelles recherches sur les isomères de la fonction mixte nous apportent, à cet égard, des données importantes et des rapprochements précieux.

Je terminerai en exprimant ma profonde reconnaissance à tous les savants qui ont bien voulu me prêter leur bienveillant concours.

---

(1) *Berl. Ber.*, t. XIX, p. 1938.

SUR QUELQUES PROPRIÉTÉS DE L'ALUMINIUM;

PAR M. ALFRED DITTE.

Dans son beau Mémoire sur l'aluminium, H. Sainte-Claire Deville a montré que l'acide sulfurique étendu et froid ne dissout ce métal qu'avec une difficulté extrême, et que l'acide azotique ne l'attaque pas; cependant, la formation de l'alumine hydratée dégageant $195^{Cal},8$, l'aluminium doit, à la température ordinaire, décomposer l'eau et à plus forte raison les acides étendus. Quand il s'agit de l'eau pure, on peut bien admettre que dès les premiers moments de la réaction il se forme à la surface du métal une mince couche d'alumine qui le protège contre le contact de l'eau, mais cette explication ne saurait plus être acceptée quand on opère avec des acides qui dissolvent instantanément l'alumine et qui forment avec elle des sels solubles dans l'eau. Les expériences qui suivent ont pour objet de démontrer que le métal plongé dans les liqueurs acides qui paraissent sans action sur lui est en réalité revêtu par une couche gazeuse qui entrave son contact avec le liquide, et que sa dissolution s'effectue quand cet enduit imperméable disparaît.

Examinons d'abord le cas de l'acide *sulfurique*; une liqueur renfermant 2,5 d'acide anhydre pour 100 d'eau paraît absolument sans action sur une lame d'aluminium que l'on y plonge; mais si l'on prolonge l'expérience pendant plusieurs jours, on constate que peu à peu le métal change d'apparence; quelques fines bulles de gaz se détachent des arêtes vives, le poli brillant de la surface disparaît graduellement et elle devient mate, finement grenue ou couverte d'un moiré qui met en évidence toutes ses moindres inégalités. A mesure que le poli devient de plus

en plus imparfait, l'hydrogène qui se produit par l'action de l'acide sur le métal adhère moins fortement à la lame métallique, de fines bulles se dégagent de tous les points du métal et celui-ci se dissout peu à peu, si bien qu'une mince feuille d'aluminium battu disparaît au bout de quelques heures. Si l'on répète l'expérience dans le vide, la diminution de la pression a pour premier effet de permettre le départ rapide de l'air condensé sur la lame, et quand la tension est réduite à quelques millimètres il se dégage de tous les points de sa surface des bulles, très petites d'ailleurs, d'hydrogène qu'il est facile de recueillir et de caractériser soit en l'extrayant au moyen d'une trompe à mercure, soit même en introduisant dans le vase où l'on opère une lame d'aluminium recouverte par une petite cloche primitivement remplie de liquide et dans laquelle se rassemble le gaz dégagé. Ici encore, la lame perd peu à peu son poli brillant et devient mate et blanche; le gaz qui s'en dégage est d'autant moins adhérent que la surface est plus rugueuse, et la dissolution du métal se fait mieux avec une liqueur plus concentrée, à 5 centièmes d'acide anhydre par exemple; une fois la lame dépolie, elle continue à dégager de l'hydrogène quand on a rétabli la pression atmosphérique à sa surface.

L'aluminium se comporte donc ici comme le fait le zinc amalgamé dans la même liqueur; l'attaque du métal par l'acide a bien lieu, mais l'hydrogène qui résulte de la réaction se fixe à l'aluminium, le recouvre d'une couche gazeuse imperméable d'autant plus adhérente que le poli du métal est plus parfait, s'oppose ainsi à ce qu'il y ait contact entre les deux substances réagissantes et empêche par suite la réaction de continuer; et avec l'aluminium comme avec le zinc amalgamé, tout ce qui concourra à rompre la continuité de la couche gazeuse rendra l'attaque du métal plus facile.

C'est ainsi qu'agissent certains chlorures métalliques

que l'aluminium réduit avec une grande facilité, la chaleur de formation du chlorure d'aluminium dissous l'emportant de beaucoup sur celle des chlorures métalliques. Si nous ajoutons à la liqueur sulfurique dans laquelle plonge l'aluminium une trace de chlorure de platine, par exemple, on voit, au bout d'un instant, de grosses bulles d'hydrogène se dégager avec activité; le platine réduit, en se déposant sur l'aluminium, a hérissé sa surface de petites aspérités qui ne permettent pas à l'hydrogène de former une couche continue sur cette surface; le contact est possible et la dissolution se fait. Des traces de chlorures d'or, de mercure, de cuivre, produisent le même effet que le chlorure de platine: avec tous ces chlorures, le dégagement d'hydrogène a lieu d'une façon plus ou moins rapide et l'attaque de l'aluminium par la liqueur acide est elle-même plus ou moins énergique; mais les chlorures de fer, de zinc, etc., qui, réduits par l'aluminium, donnent un métal facilement soluble dans l'acide sulfurique étendu, demeurent sans effet appréciable; il en est de même des chlorures alcalins, et M. Deville a reconnu que le sel marin en particulier n'altère pas l'aluminium; en effet, la réaction

$$\begin{aligned} &3\,NaCl \text{ dissous} + 2\,Al + 3\,HO \\ &\quad = Al^2O^3 \text{ dissous} + 3\,NaO \text{ dissous} + 3\,H \\ &\quad = (237,8 + 3.77,6 - 3.96,2 - 3.34,5) = 78,5 \end{aligned}$$

est exothermique, mais il en est de même de l'action qu'exercent l'un sur l'autre la soude et le chlorure d'aluminium,

$$\begin{aligned} &Al^2O^3 \text{ dissous} + 3\,NaO \text{ dissous} \\ &\quad = Al^2O^3 + 3\,NaCl \text{ dissous} \\ &\quad = (195,8 + 3.96,2 - 237,8 - 3.77,6) = 13,8, \end{aligned}$$

de sorte que la réaction qui correspond à l'effet thermique maximum est

$$\begin{aligned} &3\,NaCl \text{ dissous} + 2\,Al + 3\,HO \\ &\quad = Al^2O^3 + 3\,NaCl \text{ dis.} + 3\,H = (195,8 - 3.34,5) = 92,3, \end{aligned}$$

si bien que les choses se passent comme si le chlorure alcalin n'existait pas et que l'aluminium se trouve seulement en présence de l'eau, cas auquel, pour des raisons sur lesquelles nous reviendrons plus loin, la décomposition du liquide par le métal se trouve mécaniquement empêchée.

Quand la dissolution de l'aluminium dans l'acide sulfurique dilué se fait avec rapidité grâce à l'intervention d'une trace de chlorure, il est à remarquer que la réaction présente deux phases, faciles à observer surtout avec les chlorures de platine et d'or; l'hydrogène se dégage d'abord avec abondance et il se forme du sulfate neutre d'alumine dissous $AlO^3, 3SO^3$. Mais les choses ne s'arrêtent pas là; le dégagement d'hydrogène se ralentit considérablement alors, cependant il continue et au bout de quelques jours, on voit apparaître dans la liqueur, sur les parois du vase, sur la lame d'aluminium elle-même, un dépôt blanc, grenu, qui augmente pendant un certain temps au bout duquel la réaction prend fin; c'est un sulfate basique d'alumine $4Al^2O^3, 3SO^3, 36HO$ déjà obtenu par M. Debray en faisant agir du zinc sur une solution froide de sulfate d'alumine.

Or, la production de ce sulfate basique à l'aide de l'aluminium et d'une dissolution de sulfate d'alumine met en liberté une quantité d'hydrogène correspondant au poids d'aluminium dissous. Aussi, nous pouvons nous attendre à voir l'aluminium se comporter dans des dissolutions d'acide sulfurique et de sulfate d'alumine à peu près de la même façon. En effet, le sulfate en question ne semble pas l'attaquer; mais si l'on ajoute à la liqueur une trace d'un des chlorures qui sont actifs avec l'acide sulfurique, on voit, après quelques instants, le barreau d'aluminium se recouvrir de grosses bulles d'hydrogène qui se dégagent peu à peu, et la dissolution du métal se fait lentement à mesure que la liqueur se charge d'une quantité correspon-

dante de sulfate basique d'alumine. Il en est de même quand on opère dans le vide; de grosses bulles d'air adhérentes au métal se dégagent les premières, et au bout de peu de temps elles sont remplacées par des bulles très fines d'hydrogène dont le dégagement, d'abord très lent, va en s'accélérant à mesure que la lame perd son poli et devient rugueuse, en se dissolvant dans le sulfate d'alumine.

Cette action de l'aluminium sur le sulfate d'alumine permet de comprendre ce qui se passe quand on fait agir le même métal sur certains sulfates métalliques, celui de cuivre par exemple. La réaction

$$\begin{aligned} &3\,CuO,SO^3 \text{ dissous} + 2\,Al \\ &\quad = Al^2O^3,3\,SO^3 + 3\,Cu \\ &\qquad + [195,8 + 3.70,5 + 31,5 - 3(90,2 + 8,1)] = 143,9 \end{aligned}$$

est notablement exothermique, et cependant une dissolution de sulfate de cuivre ne semble pas agir sur une lame d'aluminium; elle n'agit pas davantage quand on ajoute à la liqueur une certaine dose d'acide sulfurique. Il n'en est pas de même si l'on vient à introduire dans la liqueur, rendue acide ou non, une trace d'un des chlorures d'or, de platine, de cuivre, etc. : l'attaque commence presque immédiatement. Dans une liqueur acide, le cuivre se dépose sous la forme d'une poudre rouge, terne, dont une partie se dépose au fond du vase, tandis que l'autre adhère à l'aluminium. Avec le sulfate non acidulé, de grosses bulles d'hydrogène ne tardent pas à se former contre la lame métallique, et là elles se revêtent d'une couche de cuivre qu'elles entraînent avec elles en montant à la surface, tandis qu'en d'autres points le cuivre réduit recouvre l'aluminium d'une couche brillante et continue de cuivre, et celle-ci, repoussée par l'hydrogène qui prend naissance contre la lame, vient s'appliquer parfois le long des parois du vase dans lequel on fait l'expérience.

Il est facile de se rendre compte de ce qui se passe dans

ces circonstances. Une solution acidulée de sulfate de cuivre, mise en contact avec de l'aluminium, se comporte d'abord comme de l'eau acidulée pure; l'hydrogène qui se dégage au premier instant suffit pour recouvrir le métal d'une couche gazeuse qui supprime le contact entre le liquide environnant et lui, ou plutôt qui le rend extrêmement difficile, car en réalité l'action n'est pas nulle; au bout de quelques jours, la lame d'aluminium présente en certains points, là surtout où la surface offrait quelques inégalités, des mamelons cristallins très brillants de cuivre dont la grosseur et le nombre augmentent peu à peu, de telle sorte que la liqueur, d'abord bleue, finit par devenir incolore. La réaction est accélérée par une trace de chlorures métalliques, car ceux-ci donnent lieu, par voie de réduction, à un dépôt métallique, qui vient, comme on l'a dit plus haut, détruire l'homogénéité de la surface et diminuer dans des proportions considérables l'adhérence de la couche d'hydrogène.

Avec une solution de sulfate de cuivre pur, l'action est un peu différente, car la substitution seule de l'aluminium au cuivre s'effectue sans dégagement d'hydrogène; mais dès que cette substitution a commencé, la liqueur renferme du sulfate d'alumine, qui, en présence de l'eau, attaque l'aluminium, comme nous l'avons dit, en donnant un sulfate basique et dégageant de l'hydrogène qui revêt immédiatement la lame métallique d'une couche protectrice; aussi, tandis que la réduction du sulfate de cuivre pur est rapide et facile quand on introduit dans la liqueur une trace de chlorure de platine, une lame d'aluminium introduite dans une solution étendue de sulfate de cuivre pur paraît ne pas l'attaquer tout d'abord; ce n'est qu'au bout de quelques jours qu'apparaissent sur les arêtes vives de la lame et là où elle offre des raies ou des inégalités quelconques, des cristaux de cuivre qui s'accroissent avec une extrême lenteur et qui finissent par la recouvrir en

certaines régions d'un enduit métallique continu qui s'étend jusqu'à ce que la décomposition du sulfate de cuivre soit complète.

Le sulfate de zinc donne lieu à des observations du même genre; mais, comme le zinc précipité agit facilement sur le sulfate d'alumine pour donner du sous-sulfate, on obtient celui-ci plus vite avec le sel de zinc qu'avec celui de cuivre, en opérant d'ailleurs dans les mêmes conditions avec les deux dissolutions considérées.

Ainsi l'acide sulfurique, même très dilué, attaque l'aluminium quand on empêche celui-ci de se recouvrir d'une couche gazeuse qui le protège; et l'on comprend bien comment, à l'ébullition, la réaction se fait mieux qu'à froid, puisqu'en dehors même de l'énergie apportée par l'élévation de température, les bulles de vapeur d'eau qui se forment ont pour effet de balayer constamment la surface de l'aluminium, d'entraîner peu à peu la couche d'hydrogène qui y est adhérente et de faciliter ainsi mécaniquement le contact du métal avec le liquide.

L'acide *azotique* donne lieu à des phénomènes du même genre; une lame d'aluminium, placée dans une solution à 3 pour 100 d'acide anhydre, ne paraît éprouver tout d'abord aucune action de sa part; mais si cette lame a été introduite dans une éprouvette renversée, remplie de la liqueur acide, on voit du gaz se rassembler lentement, très lentement même, à la partie supérieure de l'éprouvette, et un peu plus vite si la concentration du liquide correspond à 6 pour 100 d'acide anhydre; l'action dissolvante de la liqueur acide est, du reste, rendue bien manifeste par le fait qu'une feuille d'aluminium battu qu'on y introduit disparaît au bout de quelques heures. Peu à peu, comme au cas de l'acide sulfurique, mais plus lentement, la lame d'aluminium perd son poli, devient mate et s'attaque alors avec une difficulté moins grande.

Ici encore, le métal est recouvert d'une couche de gaz

qui le protège contre le contact de la liqueur acide; si l'on fait, en effet, le vide au-dessus d'une lame d'aluminium plongée dans une solution froide d'acide azotique à 6 pour 100, on ne tarde pas à voir de petites bulles se dégager le long de la lame, qui perd son poli et devient mate et terne, et le dégagement gazeux continue d'une manière ininterrompue; des bulles fines s'échappent de tous les points de la lame et peuvent être recueillies et analysées. On constate ainsi que ce gaz n'est pas de l'hydrogène et n'en contient pas; l'aluminium, au contact d'acide azotique étendu, se comporte comme le zinc dans les mêmes circonstances et donne un mélange de bioxyde d'azote et d'azote dans lequel ce dernier domine de beaucoup; les réactions desquelles résultent ces deux gaz sont fortement exothermiques, lors même qu'on néglige la chaleur de combinaison de l'alumine avec l'acide azotique, pour donner de l'azotate d'alumine étendu; on a en effet

$$\begin{aligned} &AzO^5 \text{ diss.} + 2Al \\ &\quad = Al^3O^3 + AzO^2 + (195,8 - 21,6 - 14,3) = 155,9 \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned} &3AzO^5 \text{ diss.} + 10Al \\ &\quad = 5Al^2O^5 + 3Az + (5.195,8 - 3.14,3) = 926,9. \end{aligned}$$

L'analogie avec le cas du zinc est même poussée plus loin, car on retrouve avec l'aluminium la formation de l'ammoniaque, dont M. Deville a constaté la production quand le zinc agit sur l'acide azotique plus ou moins étendu; la réduction de cet acide par l'aluminium, avec formation d'ammoniaque, est, du reste, encore nettement exothermique, car on a

$$\begin{aligned} &6AzO^5 \text{ diss.} + 12HO + 16Al \\ &\quad = 3(AzO^5AzH^4O) \text{ diss.} + 8Al^2O^3 \\ &\qquad + [3(87,9 - 6,2) + 8\ 195,8 - 6.14,3 - 12.34,5] = 1311,7. \end{aligned}$$

en laissant encore de côté la combinaison de l'alumine formée avec une partie de l'acide nitrique. Il peut même arriver que l'une des réactions domine par rapport aux autres, que le dégagement de gaz soit presque nul alors qu'il se forme des quantités notables d'ammoniaque, ce qui arrive, par exemple, quand, dans une solution très étendue d'acide nitrique renfermant une trace de chlorure de platine, on vient à plonger une lame d'aluminium; celle-ci se recouvre, au bout de quelque temps, d'une poussière fine de platine réduit à peine adhérente, et elle se dissout partiellement en ne donnant qu'un dégagement gazeux à peine perceptible, tandis qu'on trouve de l'ammoniaque en quantité notable dans la liqueur.

La réaction ne s'arrête pas non plus quand l'acide azotique s'est changé tout entier en azotate neutre d'alumine $Al^2O^3, 3AzO^5$; ce composé est, comme le sulfate d'alumine, attaqué par l'aluminium, et les choses se passent comme si la décomposition de l'eau par le métal devenait effective en donnant de l'hydrogène et de l'alumine capable de se dissoudre dans l'azotate neutre pour reconstituer un sous-sel. Si, en effet, l'on vient à chauffer de l'aluminium avec une dissolution de nitrate d'alumine, on ne tarde pas à voir des bulles d'hydrogène partir de tous les points du métal, et quand l'ébullition a été suffisamment prolongée, tout en maintenant la concentration de la liqueur à peu près constante, on voit apparaître un précipité blanc grenu, qui augmente rapidement et qui est un sous-azotate répondant à la formule

$$2Al^2O^3, AzO^5, 10HO.$$

A froid, l'action est très lente et l'alumine ne paraît pas attaquer le nitrate d'alumine dissous; mais si l'on opère dans le vide, les choses se passent comme avec le sulfate

d'alumine, quoique plus difficilement, et le métal se dissout avec lenteur en dégageant de fines bulles d'hydrogène; cette réaction permet de se rendre compte de la façon dont l'aluminium se comporte au contact d'un azotate métallique, celui de cuivre par exemple.

Dans ce cas, comme dans celui du sulfate de cuivre, la réaction, quoique exothermique, ne paraît pas avoir lieu, et cependant elle est réelle; il suffit, pour s'en assurer, d'abandonner pendant quelques jours une lame d'aluminium dans une dissolution étendue de nitrate de cuivre; on ne tarde pas à apercevoir des mamelons de cuivre qui se déposent en quelques points de la lame, surtout sur ses arêtes, et qui s'accroissent peu à peu; mais en même temps il se forme une quantité correspondante d'azotate d'alumine que l'aluminium attaque avec dégagement d'hydrogène, et ce gaz recouvre le métal d'une couche protectrice qui rend très difficile son contact avec le liquide. Si l'on opère à chaud, les bulles de vapeur qui se forment entraînent constamment cet hydrogène et balayent la surface de l'aluminium; aussi, au bout de quelques instants, celle-ci se recouvre d'une multitude de petites taches de cuivre qui s'accroissent peu à peu; elles sont d'ailleurs peu adhérentes, se détachent en partie et forment un dépôt cristallisé au fond du vase, mais ne se réunissent pas en couche continue à la surface de l'aluminium; bientôt, d'ailleurs, tout le cuivre est précipité, et la liqueur incolore ne contient plus que du nitrate d'alumine qui continue à dissoudre l'aluminium en dégageant de l'hydrogène.

Il est à remarquer, d'ailleurs, que l'acide *chlorhydrique* très étendu donne quelque chose d'analogue à ce que produisent les acides sulfurique et azotique; cet acide très dilué n'attaque l'aluminium que très lentement, en donnant des bulles qui se détachent des points de la lame qui présentent quelque inégalité, mais sans jamais la revêtir

d'une couche continue de manière à empêcher le contact; il est vraisemblable que les adhérences différentes que présente l'hydrogène pour une même lame d'aluminium plongée dans des solutions acides très étendues ont quelque relation avec la tension superficielle de ces liqueurs, quoique celles-ci paraissent différer fort peu les unes des autres. (*Voir* Quincke, *Pogg. Ann.*, t. CCCLX, p. 237-560; 1877.)

Ainsi donc, si les acides sulfurique et azotique étendus agissent à peine sur l'aluminium à la température ordinaire, ce phénomène a pour cause la production d'une couche gazeuse qui recouvre le métal et rend très difficile son contact avec le liquide environnant; c'est ce qui a lieu pour le zinc amalgamé dans l'acide sulfurique étendu, pour le fer dans l'acide azotique concentré. Quant à l'action du métal sur l'eau pure, on peut s'en rendre compte en considérant qu'elle ne peut avoir lieu qu'en produisant de l'alumine et de l'hydrogène; or tous deux sont capables de se déposer à la surface de l'aluminium et de le revêtir d'une couche mince qui le soustrait immédiatement au contact avec le liquide; aussi une feuille mince d'aluminium battu demeure inaltérée dans l'eau froide; mais l'attaque du métal a lieu quand on le place dans des conditions telles que le dépôt protecteur ne puisse plus avoir lieu à sa surface; si l'on opère dans une liqueur bouillante, l'hydrogène, constamment balayé par les bulles de vapeur, ne pourra plus former une couche continue sur la surface métallique, et si, d'autre part, on dissout l'alumine au fur et à mesure de sa production, le métal restera exempt de tout enduit protecteur et devra se dissoudre; c'est précisément ce qui arrive quand on fait bouillir l'aluminium avec des dissolutions de chlorure, sulfate, azotate, etc., d'alumine; on observe un dégagement actif d'hydrogène (car la réaction est fortement exothermique par le seul fait de la décomposition de l'eau par le métal, et en laissant

de côté la chaleur que dégage l'alumine en s'unissant au sel considéré pour former un sel basique), et la réaction ne s'arrête que lorsqu'il se forme un sous-sel peu soluble ou insoluble qui, venant à se déposer, recouvre le métal d'une nouvelle couche imperméable. Avec le sulfate, c'est le sel $4Al^2O^3, 3SO^3$ qui se sépare; avec l'azotate, c'est le composé basique $2Al^2O^3, AzO^5, 10HO$; avec le chlorure, la dissolution de l'aluminium avec dégagement d'hydrogène peut durer plusieurs jours, même quand on opère avec une liqueur étendue; celle-ci se charge peu à peu d'alumine, ne filtre plus qu'avec une lenteur excessive, et finalement se trouble quand elle renferme l'oxychlorure $Al^2Cl^3, 10Al^2O^3$. Mais une matière saline telle que le chlorure de sodium demeure sans action; car, d'une part, comme nous l'avons dit plus haut, il ne peut agir sur le métal, et comme, d'autre part, il ne dissout que des traces d'alumine, il ne pourra empêcher le dépôt de cette substance à la surface de l'aluminium; celui-ci se recouvrira donc d'une couche protectrice et les choses se passeront comme si l'aluminium ne pouvait décomposer l'eau dans les conditions de l'expérience. Mais on voit aussi que si la réaction n'a pas lieu, c'est par une cause purement accidentelle, c'est parce qu'il se forme, ici comme dans bien d'autres circonstances, un dépôt insoluble qui, s'opposant au contact du métal avec les liquides qui l'environnent, ralentit considérablement les réactions et peut même les empêcher tout à fait de se produire.

SUR LA DÉCOMPOSITION DE LA VAPEUR D'EAU;

PAR MM. P. HAUTEFEUILLE ET J. MARGOTTET.

La liste des corps capables de décomposer la vapeur d'eau portée à une température plus ou moins élevée est connue depuis longtemps; cependant les expériences de Lavoisier et celles des chimistes qui, à son exemple, décomposèrent l'eau par les corps simples, n'ont pas résolu toutes les questions qu'on peut se poser à ce sujet; car on n'a pas encore précisé les circonstances susceptibles de modifier cette décomposition, et l'on n'a pas fait connaître les données numériques qui permettent d'exprimer la loi du phénomène dans chaque cas particulier.

Nos expériences ont été exécutées dans ce double but; aussi espérons-nous combler quelques-unes des lacunes que présente encore actuellement l'histoire de la décomposition de la vapeur d'eau.

H. Sainte-Claire Deville avait entrepris de résoudre, dans toute sa généralité, le problème de la décomposition de cette vapeur par les corps solides qui, en se combinant avec l'oxygène de l'eau, mettent l'hydrogène en liberté. Malheureusement, il a laissé beaucoup à faire pour remplir ce programme, et les résultats publiés par ce savant, ainsi que ceux obtenus dans la voie qu'il a tracée, s'interprètent difficilement.

Pour savoir si la théorie de la dissociation, telle qu'elle a été exposée par son auteur, peut permettre d'expliquer les phénomènes de décomposition de la vapeur d'eau, nous avons cherché à réduire au minimum l'influence perturbatrice des changements d'état physique des corps en présence. En faisant agir sur la vapeur d'eau, non plus un corps solide, mais un gaz, les produits de la réaction

s'obtiennent à l'état gazeux et forment des systèmes homogènes. Comme l'a prouvé M. Berthelot, l'étude de ces mélanges gazeux est plus utile pour les théories chimiques que celle des systèmes dans lesquels s'éliminent des corps solides ou liquides.

Le chlore et l'oxyde de carbone sont les deux gaz que nous avons fait agir sur la vapeur d'eau. Dans ces réactions, le dégagement d'oxygène est corrélatif de la production de l'acide chlorhydrique, comme celui de l'hydrogène est intimement lié à la formation de l'acide carbonique; chacun de ces acides est donc mélangé à un corps simple qui jouit de la propriété de former de l'eau à ses dépens, de sorte que l'étude complète de la décomposition de l'eau par le chlore ou l'oxyde de carbone a exigé celle des réactions inverses qui prennent naissance entre les produits mêmes de la décomposition.

Avant d'exposer les résultats auxquels nous sommes parvenus en opérant directement sur la vapeur d'eau, nous ferons connaître la composition des mélanges qui résultent de la synthèse de l'eau en présence du chlore ou de la synthèse de l'acide chlorhydrique en présence de l'oxygène.

SUR LA SYNTHÈSE SIMULTANÉE DE L'EAU ET DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.

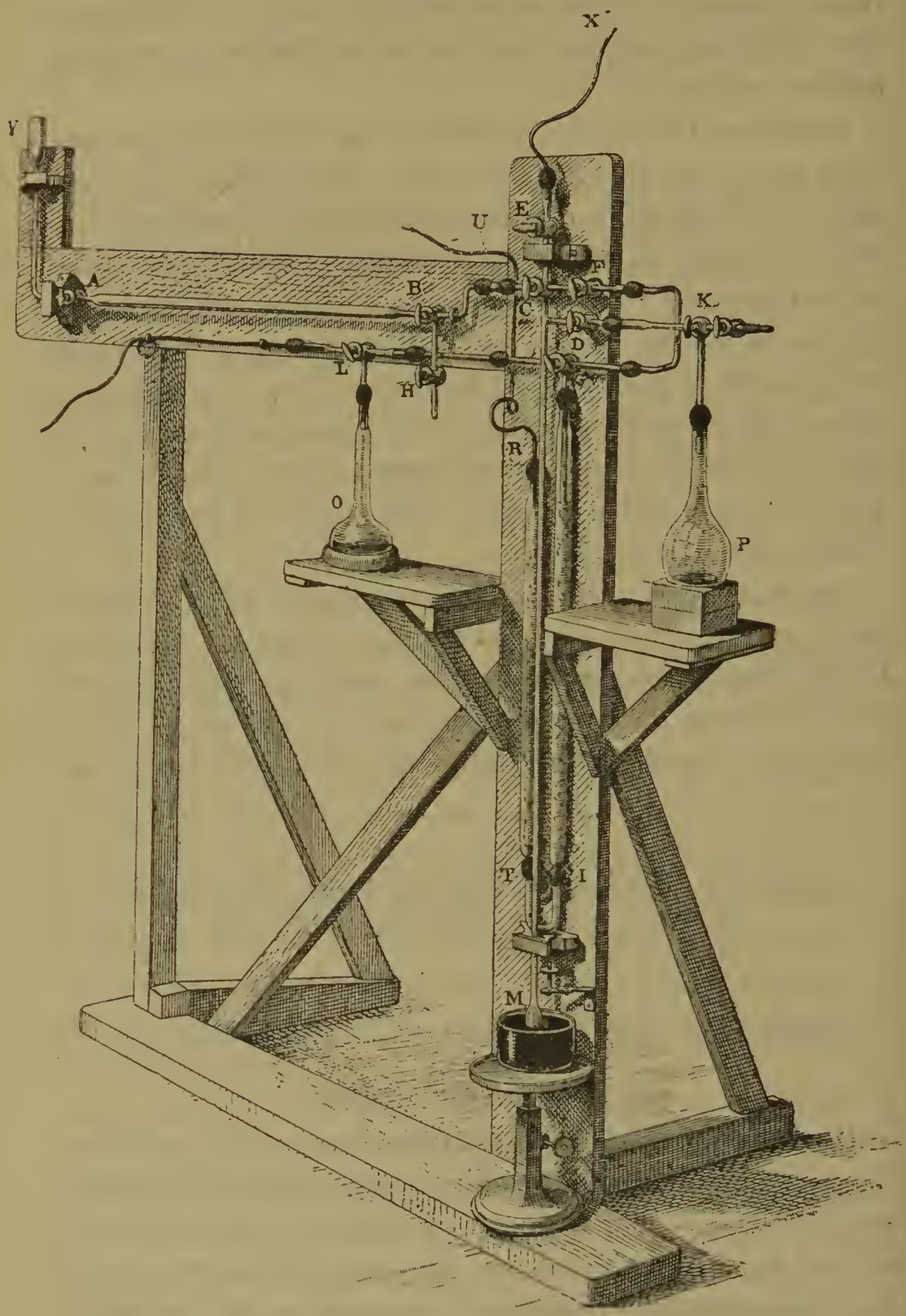
PREMIÈRE PARTIE. — EXPÉRIENCES EUDIOMÉTRIQUES.

I. — Méthode expérimentale.

Dans une première série d'expériences, des mélanges formés en ajoutant du chlore au gaz provenant de la décomposition de l'eau par la pile, ou de l'oxygène aux éléments de l'acide chlorhydrique, ont été portés brusquement à leur température d'inflammation au moyen de l'étincelle électrique.

L'appareil dont nous nous sommes servis pour ces expé-

Fig. 1.



riences se compose d'un tube eudiométrique AB (*fig.* 1),

muni à chacune de ses extrémités de robinets en verre soigneusement travaillés ; il peut être mis en communication, grâce à un robinet à trois voies C :

1° Par la tubulure CE, avec les réservoirs à gaz hydrogène et oxygène; 2° avec un long tube manométrique CM divisé en millimètres, plongeant par sa partie inférieure dans une petite cuvette à mercure; 3° au moyen du conduit DK, avec un ballon contenant du chlore pur et sec; 4° et enfin, par la canalisation CFGITRU, avec les appareils à faire le vide. Le tube GI contient de la potasse fondue et le tube TR de la potasse ordinaire, destinée à empêcher le chlore qui doit être expulsé de l'appareil d'attaquer le mercure de la pompe et de la trompe. Le ballon O renferme une solution concentrée de potasse au-dessus de laquelle on a fait le vide.

L'hydrogène et l'oxygène se préparent en décomposant de l'eau acidulée par l'acide phosphorique dans un voltamètre spécial (*fig.* 2), dont les branches *a* et *b* communiquent isolément avec chacun des pôles de la pile; ces gaz sont conservés séparément, et à l'état humide, dans les réservoirs *c* et *d* où l'air a été complètement expulsé par le mercure qu'on y a introduit à l'aide des éprouvettes verticales *g* et *h*; des siphons fixés à ces éprouvettes permettent, en faisant écouler le mercure, de maintenir les gaz dans les réservoirs sous une pression voisine de la pression atmosphérique. Sur le prolongement des tubes *c* et *d*, sont disposées deux longues colonnes desséchantes formées de morceaux de potasse fondue au creuset d'argent; on déplace l'air qu'elles contiennent par des courants de gaz hydrogène et oxygène que l'on envoie dans l'atmosphère à l'aide des tubes verticaux *m* et *n* plongeant dans de petits godets à mercure.

Ce double réservoir à gaz est commode lorsqu'il faut introduire dans l'eudiomètre des volumes d'hydrogène et d'oxygène dont le rapport varie d'une expérience à l'autre ;

mais, si le rapport des volumes de ces deux gaz doit toujours être de 2 à 1, il est préférable de réunir dans un seul

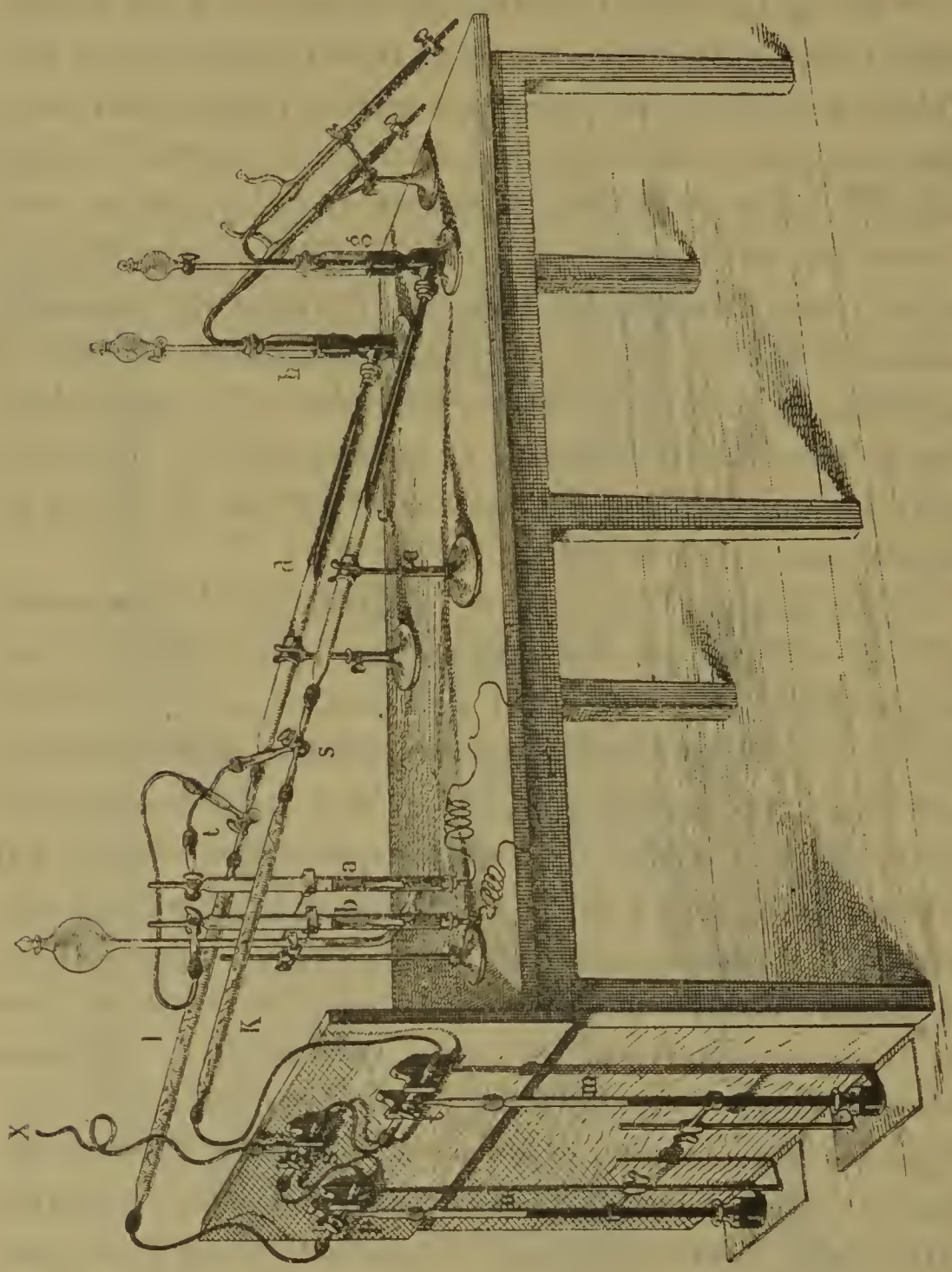


Fig. 2.

des deux réservoirs les gaz provenant de la décomposition de l'eau par la pile.

Dans tous les cas, la disposition expérimentale qui vient d'être décrite permet d'introduire successivement dans l'eudiomètre le chlore, l'oxygène et l'hydrogène sous

des pressions que l'on a fixées *a priori*. Pour décrire les manipulations avec exactitude, nous supposerons que l'on veuille constituer un mélange dans lequel les volumes du chlore, de l'hydrogène et de l'oxygène soient entre eux comme 1, 1 et $\frac{1}{4}$, et que la pression du mélange dans l'eudiomètre soit les $\frac{2}{3}$ de la pression atmosphérique H. Soit x la pression du chlore dans ce mélange,

$$x + x + \frac{x}{4} = \frac{2}{3}\,\mathrm{H};$$

d'où

$$x = \frac{8}{27}\,\mathrm{H}.$$

Après avoir fait le vide dans l'eudiomètre AB, dans le manomètre CM, et dans le conduit DK, on ferme F et, en tournant convenablement K, on laisse pénétrer lentement le chlore du ballon P, à la fois dans l'eudiomètre et dans le manomètre.

Le chlore aura atteint dans l'eudiomètre la pression

$$x = \frac{8}{27}\,\mathrm{H},$$

lorsque le niveau du mercure dans le manomètre sera à une hauteur h au-dessus du niveau de la cuvette telle que

$$h = \mathrm{H} - \frac{8}{27}\mathrm{H} \qquad \text{ou} \qquad \frac{19}{27}\,\mathrm{H}.$$

Comme la cuvette du manomètre est assez large pour que les variations du niveau du mercure y soient presque insensibles, on peut fixer d'avance, à peu de chose près, la division du tube devant laquelle doit s'arrêter le niveau du mercure; lorsque l'affleurement est réalisé, on ferme le robinet K, et l'on note avec exactitude la hauteur du baromètre et celle de la colonne de mercure soulevée dans le manomètre; enfin on ferme le robinet B de l'eudiomètre. Si l'on a eu soin, dès le début de l'opération, de recouvrir la colonne de mercure d'une petite couche d'acide sulfu-

rique, le chlore n'attaque point le mercure, et les lectures se font avec précision; il est d'ailleurs facile de tenir compte du poids de la petite couche d'acide sulfurique dans la mesure des pressions en colonnes de mercure.

Pour faire disparaître le chlore qui n'a pas pénétré dans l'eudiomètre, il suffit, tout en interceptant la communication avec les appareils à faire le vide, au moyen du robinet G, d'ouvrir F et de tourner convenablement L; alors la presque totalité du chlore en excès est absorbée par la potasse du ballon O. Pour rétablir complètement le vide au-dessus du mercure dans le manomètre, il faut alors faire communiquer, par le robinet G, la partie supérieure de cet instrument avec les colonnes à potasse GI et TR où le vide a été fait aussi complètement que possible. L'appareil se trouve alors prêt pour l'introduction des autres gaz.

L'oxygène est renfermé à l'état humide sur le mercure dans le tube *c*, mais il se dessèche parfaitement en traversant la colonne de potasse fondue K. En ouvrant le robinet E et plaçant convenablement *s* et *t*, il est facile de faire le vide jusqu'à ces derniers robinets; on ferme ensuite E et, en tournant *t*, on laisse pénétrer l'oxygène par le tube X jusqu'en E. D'après notre hypothèse, la somme des pressions du chlore et de l'oxygène dans l'eudiomètre devant être

$$x + \frac{x}{4} \qquad \text{ou} \qquad \frac{10}{27}\,\mathrm{H},$$

il faudra faire pénétrer l'oxygène dans l'eudiomètre jusqu'à ce que la hauteur du mercure dans le manomètre atteigne la valeur

$$h = \mathrm{H} - \frac{10}{27}\,\mathrm{H} \qquad \text{ou} \qquad \frac{17}{27}\,\mathrm{H}.$$

Pour arriver à ce résultat, on ouvre E de façon à laisser pénétrer l'oxygène dans le manomètre jusqu'à ce que le mercure soit descendu plus bas que le point où il doit s'arrêter finalement. On ouvre alors, aussi peu que pos-

sible, le robinet B de l'eudiomètre; l'oxygène y pénètre en comprimant le chlore, et le mercure remonte dans le manomètre; en manœuvrant alors avec précaution le robinet E, on laisse l'oxygène pénétrer de nouveau dans le manomètre, mais comme B est resté ouvert, ce gaz pénètre également dans l'eudiomètre; on ferme définitivement E lorsque le sommet de la colonne mercurielle passe devant la division du tube indiquée par l'équation $h = \frac{17}{27}$ H. Après avoir attendu quelques instants pour être certain qu'il y a équilibre de pression dans l'eudiomètre et dans le manomètre, on ferme le robinet B, puis on procède à l'évaluation de la pression atmosphérique et de la hauteur du mercure soulevé dans le manomètre. Pendant cette dernière série de manipulations, il n'y a pas à craindre la sortie du chlore introduit dans l'eudiomètre pendant la première partie de l'expérieuce, car on n'ouvre B que quand la pression de l'oxygène est supérieure à celle du chlore dans l'eudiomètre, et l'opération ne dure pas assez longtemps pour que, par suite de la diffusion, le chlore revienne au robinet B.

Pour introduire ensuite l'hydrogène, et compléter la pression du mélange gazeux dans l'eudiomètre, il faut, après avoir tourné convenablement les robinets p, s et t, faire le vide jusqu'à ce dernier robinet, envelopper d'un voile noir l'eudiomètre et les parties qui l'avoisinent, et répéter les mêmes manœuvres que pour l'introduction de l'oxygène.

Pendant cette première partie de l'expérience, il convient de prendre toutes les précautions nécessaires pour que la température des gaz reste invariable; dans les recherches dont nous allons donner les résultats, cette température était comprise entre 6° et 10°.

Après avoir fait osciller tout l'appareil (*fig.* 1) assez longtemps pour être certain que le mélange gazeux emprisonné dans l'eudiomètre est devenu homogène, on excite

l'étincelle électrique à l'aide de deux fils terminés en boule et distants de 3^{mm} à l'intérieur de l'eudiomètre.

Par le tube à entonnoir Y, on fait pénétrer successivement dans l'eudiomètre : 1° une dissolution de soude pure pour saturer l'acide chlorhydrique formé par la combustion; 2° un volume de 10^{cc} ou 20^{cc}, selon les cas, d'une solution titrée d'acide arsénieux dissous dans du bicarbonate de soude en excès; 3° enfin de l'eau jusqu'à refus. Après agitation convenable, ce mélange liquide est expulsé de l'eudiomètre par la tubulure BH; on le recueille dans un flacon jaugé, et l'on y ajoute les eaux de lavage de l'eudiomètre jusqu'à ce que le tout forme un volume de 500^{cc}. Sur une portion de la liqueur ainsi obtenue, on dose, à l'aide d'une solution titrée d'iode, l'acide arsénieux non oxydé par le chlore, d'où l'on déduit aisément le poids de chlore resté libre après le passage de l'étincelle; sur le reste de la liqueur, on dose la totalité du chlore à l'état de chlorure d'argent. Il est facile d'en déduire les proportions relatives d'eau et d'acide chlorhydrique formées par la combustion.

Soient, en effet, H et h les pressions du chlore et de l'hydrogène introduits, à la même température, dans l'eudiomètre ; P et p les poids de ces gaz,

$$p = \mathrm{P} \times \frac{0,069}{2,44} \times \frac{h}{\mathrm{H}}.$$

Si P′ représente le poids de chlore resté libre après le passage de l'étincelle, et p' le poids de l'hydrogène combiné au chlore, $p' = \frac{\mathrm{P} - \mathrm{P}'}{35,5}$. Par suite, $p - p'$ exprime le poids de l'hydrogène transformé en eau, et $\frac{p - p'}{p'}$ le rapport cherché.

II. — Résultats.

Le rapport $\frac{p - p'}{p'}$ est indépendant de toutes les circonstances qui peuvent faire varier la nature de l'étincelle.

C'est ce que nous avons constaté en excitant l'étincelle dans l'un quelconque de nos mélanges, soit par une bobine de Ruhmkorff actionnée par des courants d'intensités différentes, soit avec une petite machine de Voss additionnée d'un nombre plus ou moins grand de condensateurs.

On peut aussi considérer ce rapport comme indépendant de la pression du mélange ; c'est ce que montre le Tableau suivant où figurent les valeurs de $\frac{p-p'}{p'}$ obtenues sous des pressions voisines de $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$ et $\frac{2}{3}$ d'atmosphère.

Composition du mélange.			Pression du mélange.	$\frac{p-p'}{p'}$.
Cl.	H.	O.		
1 vol	1 vol	$\frac{1}{2}$ vol	246,9 mm	$\frac{1}{3,8}$
»	»	»	381,4	$\frac{1}{4,1}$
»	»	»	501,1	$\frac{1}{3,8}$
$\frac{5}{4}$	1	$\frac{1}{2}$	250,85	$\frac{1}{9,9}$
»	»	»	380,85	$\frac{1}{9,6}$
»	»	»	502,7	$\frac{1}{9,4}$
1	1	$\frac{1}{4}$	381,2	$\frac{1}{4,2}$
»	»	»	499,9	$\frac{1}{4,7}$

Pour montrer comment varie le rapport $\frac{p-p'}{p'}$ avec la composition du mélange, nous distinguerons deux cas :

1° *Synthèse de l'eau en présence du chlore.* — Les résultats obtenus dans cette partie de nos expériences sont contenus dans le Tableau suivant :

Numéros d'ordre.	Pression totale du mélange.	Pression du chlore H.	Pression de l'hydrogène h.	Pression de l'oxygène h'.	Composition du mélange. O.	H.	Cl.	Chlore total P.	Chlore libre P'.	Hydrogène total p.	Hydrogène en acide chlorhydrique. p'.	$\frac{p-p'}{p'}$.
	mm	mm	mm	mm	vol	vol	vol	mgr	mgr	mgr	mgr	
1....	245,9	61,3	123,1	61,5	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	17,4	1,43	0,99	0,45	$\frac{6}{5}$
2....	246,7	61,2	123,7	61,8	»	»	»	17,4	1,67	0,99	0,44	$\frac{5}{4}$
3....	250,7	83,1	111,7	55,9	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{4}$	25,8	3,4	0,98	0,63	$\frac{1}{1,8}$
4....	369,83	122,2	165,08	82,54	»	»	»	34,7	3,7	1,32	0,87	$\frac{1}{1,9}$
5....	291,4	106,7	123,1	61,5	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{7}{8}$	33,6	5,8	1,10	0,80	$\frac{1}{2,6}$
6....	272,3	99,9	114,9	57,4	»	»	»	37,6	7,35	1,20	0,80	$\frac{1}{2,3}$
7....	246,9	99,3	98,42	49,21	$\frac{1}{2}$	1	1	32,8	6,7	0,92	0,73	$\frac{1}{3,8}$
8....	245,6	99,2	97,6	48,8	»	»	»	32,0	6,9	0,89	0,71	$\frac{1}{3,9}$
9....	252,6	101,5	100,7	50,35	»	»	»	34,0	6,7	0,95	0,77	$\frac{1}{4,2}$
10....	383,9	152,8	154,1	77,0	»	»	»	52,8	9,9	1,50	1,20	$\frac{1}{4}$

Numéros d'ordre.	Pression totale du mélange.	Pression du chlore H.	Pression de l'hydrogène h.	Pression de l'oxygène h'.	Composition du mélange. O.	H.	Cl.	Chlore total P.	Chlore libre P'.	Hydrogène total p.	Hydrogène en acide chlorhydrique. p'.	$\frac{p-p'}{p'}$.
	mm	mm	mm	mm	vol	vol	vol	mgr	mgr	mgr	mgr	
11....	378,5	151,35	151,5	75,65	$\frac{1}{2}$	1	1	52,2	9,16	1,48	1,20	$\frac{1}{4,3}$
12....	381,4	152,3	153,7	75,4	»	»	»	51,8	9,58	1,48	1,19	$\frac{1}{4,1}$
13....	501,1	200,0	200,3	100,8	»	»	»	56,0	11,6	1,58	1,25	$\frac{1}{3,8}$
14....	500,65	200,65	199,95	100,05	»	»	»	69,9	17,6	1,97	1,56	$\frac{1}{3,8}$
15....	269,6	115,3	102,8	51,4	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{9}{8}$	40,3	9,6	1,02	0,86	$\frac{1}{5,3}$
16....	271,1	115,7	103,6	51,8	»	»	»	40,14	9,5	1,02	0,86	$\frac{1}{5,3}$
17....	363,15	156,3	137,9	68,9	»	»	»	53,7	13,87	1,34	1,12	$\frac{1}{5,1}$
18....	250,85	113,80	91,30	45,75	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{5}{4}$	38,30	10,3	0,87	0,79	$\frac{1}{9,9}$
19....	251,25	113,60	91,40	46,25	»	»	»	38,44	9,94	0,87	0,80	$\frac{1}{11,4}$
20....	370,80	168,14	135,10	67,55	»	»	»	46,60	12,40	1,06	0,96	$\frac{1}{9,6}$
21....	380,90	172,30	137,90	70,7	»	»	»	57,30	15,60	1,29	1,17	$\frac{1}{9,7}$

Numéros d'ordre.	Pression totale du mélange.	Pression du chlore H.	Pression de l'hydrogène h.	Pression de l'oxygène h'.	Composition du mélange. O.	H.	Cl.	Chlore total P.	Chlore libre P'.	Hydrogène total p.	Hydrogène en acide chlorhydrique. p'.	$\frac{p-p'}{p'}$.
	mm	mm	mm	mm	vol	vol	vol	mgr	mgr	mgr	mgr	
22....	380,40	172,60	137,80	70,0	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{5}{4}$	54,34	14,60	1,23	1,11	$\frac{1}{9,3}$
23....	380,85	172,90	138,90	69,0	»	»	»	61,10	16,40	1,39	1,26	$\frac{1}{9,6}$
24....	382,45	173,55	139,75	69,15	»	»	»	62,00	16,60	1,41	1,28	$\frac{1}{9,8}$
25....	491,14	221,70	179,60	89,80	»	»	»	67,90	18,00	1,55	1,41	$\frac{1}{10}$
26....	502,70	227,00	184,00	91,65	»	»	»	77,10	20,2	1,76	1,60	$\frac{1}{10}$
27....	270,30	128,10	94,80	47,40	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{11}{8}$	45,50	13,3	0,95	0,91	$\frac{1}{23}$
28....	269,40	134,70	89,80	44,90	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{12}{8}$	48,50	17,0	0,91	0,89	$\frac{1}{44}$
29....	250,60	142,30	72,20	36,10	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{16}{8}$	44,00	22,0	0,63	0,62	0
30....	246,10	142,00	69,4	34,70	»	»	»	43,70	21,9	0,61	0,61	0
31....	251,64	143,60	72,0	36,0	»	»	»	44,00	22,0	0,62	0,62	0
32....	248,66	142,20	70,96	35,48	»	»	»	44,46	22,2	0,63	0,63	0
33....	501,20	285,80	143,60	71,80	»	»	»	93,86	48,0	1,33	1,30	0
34....	502,15	286,55	143,75	71,85	»	»	»	81,20	40,1	1,15	1,15	0

On peut tirer des nombres contenus dans ce Tableau les conclusions suivantes : 1° si le volume de chlore est supérieur à la moitié de l'hydrogène contenu dans le gaz de la pile, le rapport $\frac{p-p'}{p'}$ des nombres d'équivalents d'eau et d'acide chlorhydrique formés par la combustion est toujours plus petit que l'unité, et il diminue rapidement à mesure que la proportion de chlore augmente dans le mélange. Lorsque le volume de chlore est double de celui de l'hydrogène, la proportion d'eau déterminée par le passage de l'étincelle cesse d'être appréciable. On constate, en effet, directement, que le poids de chlore resté libre est exactement la moitié du poids de ce gaz introduit dans l'eudiomètre. 2° Tout changement dans la proportion de chlore ajouté au gaz tonnant modifie la valeur de $\frac{p-p'}{p'}$, et l'on peut obtenir, pour ce rapport, tous les nombres possibles de 1 à 0, en faisant croître de $\frac{1}{2}$ à 2 le rapport des volumes de chlore et d'hydrogène dans le mélange initial. Il est donc impossible d'étendre aux mélanges contenant du chlore la loi énoncée par Bunsen à la suite de ses expériences sur la combustion des mélanges d'oxyde de carbone, d'hydrogène et d'oxygène ; car le rapport entre l'eau et l'acide chlorhydrique formés dans la combustion ne varie pas brusquement avec l'addition progressive de chlore au gaz tonnant ; l'accroissement continu de ce rapport exclut même l'existence d'un rapport simple entre les volumes des deux composés hydrogénés.

L'addition d'un gaz inerte aux mélanges de chlore, d'hydrogène et d'oxygène ne modifie pas sensiblement le rapport $\frac{p-p'}{p'}$. En effet, en ajoutant aux mélanges formés de :

	vol	vol
H.....	1	1
O.....	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
Cl.....	$\frac{9}{8}$	de $\frac{11}{8}$ à $\frac{12}{8}$

un volume d'azote égal au volume de l'oxygène qu'ils contiennent, nous avons trouvé pour $\frac{p-p'}{p'}$:

Dans le 1er cas.....	$\frac{1}{5,3}$
» 2e »	$\frac{1}{25}$

Ces nombres sont sensiblement égaux à ceux que nous avons obtenus avec les mêmes mélanges sans azote.

2° *Synthèse de l'acide chlorhydrique en présence de l'oxygène.* — Le Tableau suivant contient les résultats obtenus dans cette deuxième série d'expériences :

Numéros d'ordre.	Pression totale du mélange.	Pression du chlore H.	Pression de l'hydrogène h.	Pression de l'oxygène h'.	Composition du mélange. Cl.	H.	O.	Chlore total P.	Chlore libre P'.	Hydrogène total p.	Hydrogène en acide chlorhydrique. p'.	$\frac{p-p'}{p'}$.
	mm	mm	mm	mm	vol	vol	vol	mgr	mgr	mgr	mgr	
1....	384,80	179,90	181,80	23,73	1	1	$\frac{1}{8}$	48,8	5,46	1,39	1,22	$\frac{1}{7,2}$
2....	381,20	170,60	170,10	40,50	1	1	$\frac{1}{4}$	46,3	8,65	1,31	1,06	$\frac{1}{4,2}$
3....	499,90	221,70	222,00	56,2	»	»	»	62,2	10,65	1,76	1,45	$\frac{1}{4,7}$
4....	246,90	99,30	98,42	49,21	1	1	$\frac{1}{2}$	32,8	6,70	0,92	0,73	$\frac{1}{3,8}$
5....	378,50	151,35	151,50	73,65	»	»	»	52,2	9,16	1,48	1,20	$\frac{1}{4,3}$
6....	501,60	200,00	200,30	100,80	»	»	»	56,0	11,60	1,58	1,25	$\frac{1}{3,8}$
7....	379,10	139,10	137,04	102,96	1	1	$\frac{3}{4}$	37,36	8,80	1,04	0,81	$\frac{1}{3,4}$
8....	502,20	151,75	150,20	200,25	1	1	$\frac{5}{4}$	42,4	10,65	1,19	0,90	$\frac{1}{3,1}$
9....	505,00	152,70	155,00	197,30	»	»	»	52,3	11,40	1,50	1,15	$\frac{1}{3,3}$
10....	380,40	109,36	108,50	164,13	1	1	$\frac{3}{2}$	29,0	6,9	0,81	0,62	$\frac{1}{3,2}$
11....	502,85	100,65	100,90	300,50	1	1	3	34,1	7,84	0,97	0,74	$\frac{1}{3,2}$

On tire de ce Tableau la conclusion suivante : le rapport $\frac{p-p'}{p'}$ des nombres d'équivalents d'eau et d'acide chlorhydrique formés par la combustion des mélanges obtenus en ajoutant de l'oxygène aux éléments de l'acide chlorhydrique est toujours plus petit que l'unité, mais il ne varie que dans des limites très restreintes lorsque l'on fait croître le rapport des volumes de l'oxygène et de l'hydrogène de $\frac{1}{4}$ à 3.

A l'aide du rapport $\frac{p-p'}{p'}$, on peut aisément évaluer, pour un mélange de composition donnée, les proportions des différents gaz libres après la combustion. Ainsi, dans la synthèse de l'eau en présence du chlore, si le volume de chlore est égal à celui de l'hydrogène, le rapport $\frac{p-p'}{p'}$ étant voisin de $\frac{1}{4}$, l'équilibre peut être représenté par la formule suivante :

$$5\,Cl + 5\,H + 5\,O = 4\,HCl + HO + Cl + 4\,O.$$

Si le volume de chlore est double de celui de l'hydrogène, la formule qui correspond à l'équilibre devient

$$2\,Cl + H + O = HCl + Cl + O.$$

Ce résultat imprévu est une manifestation des *désagrégations moléculaires* qu'éprouvent les composés hydrogénés avant de se dissocier. L'acide chlorhydrique, en particulier, produit dans la combustion eudiométrique n'est pas formé avec le même dégagement de chaleur que l'acide chlorhydrique produit à la température ordinaire. Ces propriétés sont celles qu'il possède à une température fixée par M. Berthelot à 2000°.

SUR LES DÉRIVÉS MÉTALLIQUES DU GLYCOL;

PAR M. R. DE FORCRAND.

PREMIER MÉMOIRE.

Le glycol, alcool diatomique, doit fournir, par substitution d'un métal alcalin à l'hydrogène, deux alcoolates $C^4H^5MO^4$ et $C^4H^4M^2O^4$.

En outre, les analogies de ce corps avec les alcools monoatomiques (méthylique, éthylique, propylique, isobutylique, amylique) d'une part, et avec les alcools triatomiques (glycérine) de l'autre, permettent de penser que le dérivé monométallique $C^4H^5MO^4$ doit s'unir soit avec une seconde molécule du glycol, soit avec une molécule des alcools monoatomiques pour former des combinaisons plus ou moins stables, mais définies, analogues aux hydrates salins, aux sels acides et aux hydrates secondaires des alcalis.

Je me suis proposé, dans les recherches exposées dans ce Mémoire, de compléter ce que l'on sait sur ces diverses questions en étudiant le glycolalcoolate de soude $C^4H^5NaO^4$ et les combinaisons qu'il forme avec le glycol et les alcools monoatomiques.

J'ai cherché en outre à préciser les circonstances qui accompagnent la formation de ces composés à l'aide de la Thermochimie.

Cette étude comprend trois Parties :

1° *Glycolalcoolate de soude* $C^4H^5NaO^4$.

2° *Combinaison du glycolalcoolate de soude avec le glycol.*

3° *Combinaisons du glycolalcoolate de soude avec les alcools monoatomiques.*

I. — Glycolalcoolate de soude $C^4H^5NaO^4$.

Dans son Mémoire classique sur le glycol [1], en 1859, Wurtz décrivait ainsi les dérivés métalliques du glycol :

« Lorsqu'on projette un fragment de potassium sur du glycol pur, il se manifeste immédiatement une réaction très vive : le potassium fond, tournoie avec rapidité à la surface du glycol, finit par s'échauffer au rouge et par enflammer l'hydrogène qui se dégage. Le résidu noircit. Je n'ai pas réussi à modérer cette réaction en refroidissant le glycol et en employant des fragments très petits de potassium. L'action du sodium est plus calme. Le métal fond et finit par se dissoudre dans la liqueur qui s'échauffe, mais reste parfaitement incolore. Il se dégage de l'hydrogène pur. A mesure que l'on ajoute du sodium, l'action se ralentit, la masse s'épaissit et le sodium se dissout plus lentement. Pour dissoudre $3^{gr},7$ de sodium dans 10^{gr} de glycol, il est nécessaire, à la fin de l'opération, de plonger dans de l'eau bouillante le vase qui renferme le mélange. On obtient, après le refroidissement, une masse blanche qui renferme le composé $C^4H^5NaO^2$, glycol monosodé, dérivé du glycol par substitution d'un équivalent de sodium à un équivalent d'hydrogène... La masse blanche et cristalline renfermant le glycol monosodé étant fondue au bain d'huile à 190° avec du sodium, il se dégage encore de l'hydrogène, et l'on obtient une masse blanche, sèche, déliquescente, soluble dans l'alcool absolu, précipitable par l'éther de cette solution, et qui renferme le glycol disodé $C^2H^4Na^2O^2$. Dans 5^{gr} de glycol, je suis parvenu à dissoudre $3^{gr},4$ de sodium, c'est-à-dire une quantité très voisine de celle qui correspondrait à 2 équivalents ($3^{gr},7$). L'eau décompose instantanément le glycol disodé en glycol et en hydrate de soude. »

---

[1] *Ann. de Chim. et Phys.*, 3e série, t. LV, p. 412.

Depuis cette époque, je n'ai trouvé aucune indication nouvelle concernant ces combinaisons.

Les faits annoncés par Wurtz sont en tous points conformes à la théorie des alcools polyatomiques; aussi sont-ils depuis longtemps enseignés et regardés comme une confirmation de la double fonction alcoolique du glycol.

La suite des recherches que j'ai commencées sur les dérivés métalliques des alcools polyatomiques m'ayant conduit à étudier les glycolalcoolates, j'ai dû reprendre l'examen détaillé de ces réactions.

Le glycol qui a servi à ces recherches provenait de la fabrique de Kahlbaum; après rectification, son point d'ébullition était de 197°,5 (H = 760), et son analyse a donné

C.....	38,29
H.....	9,38

tandis que la formule $C^4H^6O^4$ demande 38,71 et 9,67.

En cherchant à répéter l'expérience de Wurtz, j'ai immédiatement constaté que l'on ne peut pas dissoudre $3^{gr},7$ de sodium dans 10^{gr} de glycol (soit 23^{gr} ou 1 équivalent de sodium dans 62^{gr} ou 1 équivalent de glycol), même en laissant la liqueur s'échauffer jusque vers 100° et maintenant ensuite le produit pendant plusieurs heures à 200° dans un courant d'hydrogène sec. Dans ces conditions, j'ai obtenu une masse translucide, boursouflée, très hygroscopique, qui contient 24,79 pour 100 de sodium, au lieu de 27,38 pour 100 qu'exigerait la formule $C^4H^5NaO^4$. Cette masse retient des globules de sodium non attaqués, environ $\frac{1}{7}$ du poids employé; la formule correspond à peu près à $C^4H^5NaO^4 + \frac{1}{7}C^4H^6O^4$. Il est impossible de chauffer ce produit avec du sodium à une température plus élevée, qui altère profondément tous ces composés et les transforme en corps plus oxygénés aux dépens d'une partie de l'alcool employé.

Il est également impossible de chasser le glycol en excès

par la chaleur, car il faudrait aussi élever la température bien au-dessus du point d'ébullition du glycol, probablement vers 250° au moins, cet excès de glycol n'étant pas simplement mélangé, mais combiné avec le glycolalcoolate monosodique.

Enfin on ne peut employer le procédé qui permet d'obtenir les glycérinates de soude et de potasse monobasiques, c'est-à-dire précipiter à froid une dissolution éthylique concentrée d'éthylate de sodium par 1 équivalent de glycol, car le glycolalcoolate est très soluble dans l'alcool éthylique et ses homologues.

Après bien des essais inutiles, je me suis arrêté au procédé de préparation suivant :

On fait une dissolution concentrée d'éthylate de sodium en dissolvant 23^{gr} de sodium dans 230^{gr} (5 équivalents) d'alcool éthylique absolu, c'est-à-dire exactement 1 partie pour 10. Le sodium étant ajouté peu à peu à l'alcool dans un ballon de 100^{cc} à 120^{cc}, une partie du liquide est entraînée à l'état de vapeur par l'hydrogène, et il reste, au moment où la dissolution est complète, un liquide visqueux qui se prend en masse par refroidissement, et qui contient à peu près 23^{gr} de sodium pour 184^{gr} d'alcool (4 équivalents) : c'est l'alcoolate éthylique $C^4H^5NaO^2$, $3\,C^4H^6O^2$, déjà connu [1].

Lorsque la matière solide est froide, on y ajoute, dans le ballon même, 62^{gr} de glycol (1 équivalent). La masse se dissout entièrement en s'échauffant un peu, le glycol remplaçant ainsi, à froid, l'alcool dans sa combinaison. Enfin le produit liquide obtenu est chauffé au bain d'huile dans un courant d'hydrogène pur et sec, à 105°-110°. Il abandonne les 4 équivalents d'alcool éthylique qu'il contenait, et s'épaissit peu à peu.

L'expérience dure de sept à huit heures; la température

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. III, p. 129.

doit atteindre 105°, car au-dessous l'alcool éthylique n'est pas éliminé, et l'on ne doit pas dépasser 110°, pour éviter une décomposition du glycolalcoolate.

La matière étant devenue sèche, parfaitement blanche et tout à fait homogène, l'alcool cesse bientôt de se dégager et de se condenser dans le réfrigérant; le poids du ballon ne diminue plus.

En recueillant rapidement le produit de cette opération, on constate qu'il s'est formé du glycolalcoolate monosodique très sensiblement pur.

J'ai trouvé à l'analyse :

	Calculé pour $C^4H^5NaO^4$.	Trouvé.	Calculé pour $C^4H^5NaO^4 + \frac{1}{31} C^4H^6O^4$.
Na.....	27,38	26,70	26,74
C.....	28,57	28,68	28,80
H.....	5,95	5,97	6,00

C'est donc le composé $C^4H^5NaO^4$, contenant seulement à peu près 2 pour 100 de glycol en excès.

Ce faible excès de glycol ne peut altérer beaucoup les propriétés du glycolalcoolate. D'ailleurs il est difficile de l'éviter, à cause de l'incertitude de la pesée des fragments de sodium, qui se recouvrent assez rapidement, surtout en été, d'une couche d'oxyde; il en résulte une erreur de pesée de $\frac{1}{50}$ à $\frac{1}{200}$, qui varie avec la température et les précautions prises.

Le glycolalcoolate monosodique est blanc, cristallin, inaltérable dans l'air sec, très soluble dans l'eau et très déliquescent à l'air humide; on doit le conserver dans des flacons bien bouchés, ou mieux fermés à la lampe.

Sa dissolution dans l'eau (1 équiv. = 84^{gr} dans 4^{lit}) a donné $+ 6^{Cal},01$, vers 20°.

Cette dissolution est alcaline; cependant, le glycolalcoolate de soude n'y est pas complètement dissocié, car si

l'on ajoute 1 équivalent du glycol dissous dans 2^{lit} à 1 équivalent de soude à la même dilution, pour obtenir le même état final, on trouve que cette réaction dégage $+ 0^{Cal},28$ pour 1 équivalent de glycol.

Ce dernier nombre permet de préciser déjà l'énergie relative de cette combinaison. En effet, si l'on remplace dans cette dernière réaction le glycol par l'eau, l'alcool éthylique, la glycérine, l'érythrite, la mannite, pris à la même dilution, on trouve des nombres qui vont constamment en croissant.

		Cal
Pour	H^2O^2	$-0,06$
»	$C^4H^6O^2$	$-0,09$
»	$C^4H^6O^4$	$+0,28$
»	$C^6H^8O^6$	$+0,37$
»	$C^8H^{10}O^8$	$+0,69$
»	$C^{12}H^{14}O^{12}$	$+1,11$

et l'augmentation est bien due au nombre de fonctions alcooliques condensées dans chaque composé et non pas à la variation des poids moléculaires, car l'alcool amylique $C^{10}H^{12}O^2$ donne $-0,10$ comme l'eau et l'alcool éthylique.

En outre, M. Louguinine a donné, pour la chaleur de dissolution du glycol ($1^{eq} = 2^{lit}$) $+ 1^{Cal},70$. J'ai trouvé $+ 1,65$ à $+ 20^{\circ}$.

Ces trois données $+ 6,01$ $+ 0,28$ et $+ 1,65$ permettent de calculer les réactions [1]

	Cal
$C^4H^6O^4$ liq. + Na sol. = $C^4H^5NaO^4$ sol. + H gaz	$+39,005$
$C^4H^6O^4$ liq. + Na O sol. = $C^4H^5NaO^4$ sol. + HO sol	$+24,22$
$C^4H^6O^4$ liq. + Na HO^2 sol. = $C^4H^5NaO^4$ sol. + H^2O^2 sol.	$+ 7,135$

Comparons ces nombres avec ceux que donnent les alcools, le phénol et les acides. Si, dans ces trois dernières

---

[1] En partant des données suivantes :

Na sol. + HO liq. + Aq. = Na O diss.	$+43,10$
Na O sol. + Aq. = Na O diss	$+27,50$
Na HO^2 sol. + Aq. = Na O diss.	$+ 9,78$

réactions on remplace $C^4H^6O^4$ par H^2O^2, $C^2H^4O^2$, $C^6H^8O^6$, $C^{12}H^6O^2$ et SO^4H, on trouve

Pour H^2O^2 liq.....	+33,30	+18,43	+ 1,43
» $C^2H^4O^2$ liq.....	+33,19	+18,32	+ 1,32
» $C^4H^6O^4$ liq.....	+39,005	+24,22	+ 7,135
» $C^6H^8O^6$ liq.....	+43,89	+29,02	+12,02
» $C^{12}H^6O^2$ sol. (1)...	+51,57	+38,19	+17,70
» SO^4H liq.....	+66,15	+51,27	+34,26

Le glycol fournit donc constamment des nombres intermédiaires entre ceux que donnent $C^2H^4O^2$ et $C^6H^8O^6$, et sensiblement égaux aux demi-sommes de ces derniers.

La chaleur de formation du glycolalcoolate de soude, à partir des éléments, peut aussi être calculée de la manière suivante :

	Cal
C^4 sol. (diamant) + H^6 gaz + O^4 gaz = $C^4H^6O^4$ liq.....	+111,70
Na sol. + O gaz = Na O sol.....	+ 50,10
$C^4H^6O^4$ liq. + Na O sol. = $C^4H^5NaO^4$ sol. + HO sol.....	+ 24,22
HO sol. = H gaz + O gaz.....	— 35,21
d'où : C^4 sol. (diam.) + H^5 gaz + Na sol. + O gaz = $C^4H^5NaO^4$ sol.	+150,81

Ce nombre est encore intermédiaire entre + 102,74 et + 209,41, qui expriment la chaleur de formation des méthylate et glycérinate de soude à partir des éléments.

II. — Combinaison du glycolalcoolate de soude avec le glycol.

Beaucoup de sels forment des sels acides en s'unissant avec un excès d'acide; les alcoolates donnent de même des combinaisons à excès d'alcool; les hydrates secondaires des bases alcalines ou alcalino-terreuses appartiennent à la même classe du corps.

J'ai déjà fait connaître plusieurs dérivés alcooliques des

(1) Les nombres relatifs au phénol se rapportent au phénate de potasse et non au phénate de soude.

alcoolates alcalins. Le glycolalcoolate de soude se combine de la même manière avec 1 molécule de glycol. La préparation de ce corps est même extrêmement simple.

Il suffit de faire dissoudre 23^{gr} de sodium dans 124^{gr} de glycol (2 équivalents), en ayant soin, au début, de n'employer ce métal qu'en très petits fragments, pour modérer la réaction et éviter les pertes de glycol. A la fin, au contraire, il est indispensable de chauffer la masse à 150° pour qu'elle reste liquide et que l'attaque du sodium soit complète. La liqueur se prend par le refroidissement en un amas de cristaux parfaitement secs, incolores, formés de lamelles très brillantes.

L'analyse donne :

	Calculé pour $C^4H^5NaO^4, C^4H^6O^4$.	Trouvé.	
Na pour 100....	15,75	par l'alcalimètre...	15,04
		à l'état de sulfate..	15,59

La dissolution de ce corps dans l'eau a lieu très rapidement et dégage $+0^{Cal},70$, à $+20°$, pour 1 équivalent (146^{gr}) dans 6^{lit}.

On trouve d'ailleurs, pour l'état dissous :

$$2C^4H^6O^4\,(1^{éq} = 2^{lit}) + NaO\,(1^{éq} = 2^{lit}) \ldots \quad +0^{Cal},35$$

et, comme on a obtenu plus haut

$$C^4H^6O^4\,\text{liq.} + NaO\,\text{sol.} = HO\,\text{sol.} + C^4H^5NaO^4\,\text{sol.} \quad +24^{Cal},22$$

on en déduit

	Cal
$2C^4H^6O^4\,\text{liq.} + Na\,\text{sol.} = C^4H^5NaO^4, C^4H^6O^4\,\text{sol.} + H\,\text{gaz}$	+46,05
$2C^4H^6O^4\,\text{liq.} + NaO\,\text{sol.} = C^4H^5NaO^4, C^4H^6O^4\,\text{sol.} + HO\,\text{sol.}$....	+31,245
$2C^4H^6O^4\,\text{liq.} + NaHO^2\,\text{sol.} = C^4H^5NaO^4, C^4H^6O^4\,\text{sol.} + H^2O^2\,\text{sol.}$..	+14,16
$C^4H^6O^4\,\text{liq.} + C^4H^5NaO^4\,\text{sol.} = C^4H^5NaO^4, C^4H^6O^4\,\text{sol.}$.....	+ 7,025

Le premier de ces nombres indique la quantité de chaleur qui se dégage pendant la préparation du composé ; il

est très considérable et surpasse notamment + 42,03 et + 43,89, qui représentent la réaction du sodium sur 2 molécules d'alcool méthylique et sur 1 molécule de glycérine. Aussi faut-il conduire la réaction très lentement au début pour éviter des pertes de glycol et surtout l'inflammation de l'hydrogène, qui pourrait se produire si la température s'élevait un peu trop localement.

Le dernier nombre $+ 7^{Cal},025$ exprime la chaleur dégagée lorsqu'on fixe 1 molécule de glycol sur le glycolalcoolate solide; il est relativement considérable et supérieur à presque tous ceux que j'ai obtenus dans les réactions pareilles faites avec les alcools monoatomiques.

Pour	$C^4H^6O^2$	liq. fixé sur	$C^4H^5NaO^2$..	+4,03		
»	$C^2H^4O^2$	»	$C^6H^7NaO^6$..	+5,04	et sur $C^6H^7KO^6$..	+3,65
»	$C^4H^6O^2$	»	» ..	+4,58	» ..	+2,69
»	$C^6H^8O^2$	»	» ..	+4,67	» ..	+3,76
»	$C^{10}H^{12}O^2$	»	» ..	+2,80	» ..	+1,78
»	$C^8H^{10}O^2$	»	» ..	+2,71		
»	$C^8H^{10}O^2$	»	$C^8H^9NaO^2$..	+5,56 = +1,85		
				3		

Une seule de ces combinaisons dégage plus de chaleur, c'est

$$C^2H^4O^2 \text{ liq.} + C^2H^3NaO^2 \text{ sol.} = C^2H^3NaO^2, C^2H^4O^2 \text{ sol.}$$

qui donne $+ 8^{Cal},84$.

On doit remarquer que les deux combinaisons alcooliques $C^2H^3NaO^2$, $C^2H^4O^2$ et $C^4H^5NaO^4$, $C^4H^6O^4$, qui sont les plus stables, sont précisément formées par les deux premiers alcools des deux séries mono et diatomiques combinés à l'alcoolate correspondant.

Les composés de cet ordre peuvent être comparés aux sels acides et aux hydrates secondaires des bases alcalines et alcalino-terreuses. Les uns et les autres fournissent des nombres généralement inférieurs à ceux que j'ai obtenus.

Ainsi on a pour les sels acides

					Cal
SO^4H	fixé sur	SO^4K	dégage....		$+7,5$
SO^4H	»	SO^4Na	»	...	$+8,1$
IO^6H	»	IO^6K	»	....	$+3,1$
$C^4H^4O^4$	»	$C^4H^3NaO^4$	»	....	$+0,1$
$C^4H^4O^4$	»	$C^4H^3NaO^4, C^4H^4O^4$	»	....	$+5,4$
$\frac{1}{2}C^4H^2O^8$	»	$\frac{1}{2}C^4H^2Na^2O^8$	»	....	$+1,9$
$\frac{1}{2}C^8H^6O^{12}$	»	$\frac{1}{2}C^8H^4Na^2O^8$	»	....	$+3,3$

et pour les hydrates secondaires des bases

H^2O^2 liq.	fixé sur	KHO^2	dégage ..	$+8,9$				
H^2O^2	»	KHO^2, H^2O^2	» ..	$+3,6$				
H^2O^2	»	$NaHO^2$	» ..	$+3,28$				
HO	»	$BaHO^2$	» ..	$+0,76$	soit	$+1,52$	pour	H^2O^2
$4\frac{1}{2}H^2O^2$	»	$BaHO^2$	» ..	$+12,2$	»	$+2,71$	»	H^2O^2
$4\frac{1}{2}H^2O^2$	»	$SrHO^2$	» ..	$+12,4$	»	$+2,75$	»	H^2O^2

Cette comparaison montre bien la stabilité relativement grande des alcoolates alcooliques.

III. — Combinaisons du glycolalcoolate de soude avec les alcools monoatomiques.

Comme les glycérinates de soude et de potasse se combinent avec 1 molécule d'alcool méthylique ou de ses homologues supérieurs, j'ai cherché à obtenir des composés cristallisés analogues avec le glycolalcoolate de soude. J'ai pu préparer seulement trois de ces corps :

$$C^4H^5NaO^4, C^2H^4O^2,$$
$$C^4H^5NaO^4, C^4H^6O^2,$$
$$C^4H^5NaO^4, C^6H^8O^2.$$

Les alcools supérieurs, isobutylique et amylique, paraissent bien aussi se combiner avec le glycolalcoolate de soude, mais les produits obtenus sont difficiles à obtenir à l'état de pureté, à cause de la viscosité des liqueurs et de la tendance qu'ils ont à s'oxyder en présence de l'air pen-

dant leur préparation. Il résulte cependant de nombreux essais que le glycolalcoolate ne se combine pas avec 1 molécule d'alcool isobutylique ou amylique, mais seulement avec la moitié ou le quart de ses molécules.

Pour obtenir les combinaisons méthylique, éthylique ou propylique, on dissout 1 équivalent de sodium dans 3 ou 4 équivalents de l'alcool correspondant, en laissant la liqueur s'échauffer. Après refroidissement elle forme une masse solide, cristallisée. On y ajoute, à froid, 1 équivalent de glycol. La matière se dissout avec un dégagement de chaleur sensible et donne un liquide homogène. On chasse ensuite à peu près la moitié de l'alcool monoatomique en chauffant le ballon au bain d'huile, dans un courant d'hydrogène pur et sec, à 120°, 130° ou 140°, suivant la nature de l'alcool. On arrête l'opération lorsque le liquide commence à cristalliser à chaud sur les bords du ballon.

Pendant cette opération, aucune trace de glycol n'est éliminée, bien que sa tension de vapeur soit déjà considérable à ces températures, ce qui indique bien qu'il est entré en combinaison, en se substituant totalement à l'alcool monoatomique.

Par le refroidissement, la dissolution forme un amas de lamelles ou d'aiguilles incolores réunies en étoiles et en mamelons. Ce produit retient encore une certaine quantité d'un liquide qui est constitué par un peu d'alcool non encore éliminé. On le recueille rapidement et on l'étale sur des plaques de porcelaine poreuse, sous une cloche rodée, à l'abri de l'air extérieur et de l'humidité.

Au bout de quelques jours, la matière est sèche et parfaitement blanche.

Elle répond à la formule

$$C^4H^5NaO^4,\ C^{2n}H^{2n+2}O^2,$$

n étant égal à 1, 2 ou 3.

Ces trois composés forment, le premier des paillettes incolores et brillantes, les deux autres des aiguilles prismatiques. Ils sont tous très avides d'eau, altérables par l'humidité, et se colorent peu à peu dans l'air sec.

L'analyse a fourni les résultats suivants :

	Pour 100.	Calculé.	Trouvé par l'alcalimétrie.	Dosé à l'état de sulfate.
$C^4H^5NaO^4, C^2H^4O^2$...	Na	19,82	19,87-19,94	19,26-19,63
$C^4H^5NaO^4, C^4H^6O^2$...	Na	17,69	17,88	17,73
$C^4H^5NaO^4, C^6H^8O^2$...	Na	15,97	15,98-15,81-15,92	»

La chaleur de formation de ces trois combinaisons a été déterminée en dissolvant chacune d'elles dans l'eau du calorimètre, ce qui a fourni trois chaleurs de dissolution, et en mesurant la chaleur dégagée par l'union des deux éléments (glycolalcoolate de soude et alcool) dissous dans 4^{lit} et dans 2^{lit} d'eau.

En outre, on connaît, par d'autres expériences, la chaleur de dissolution de $C^4H^5NaO^4$ sol. et celle de chacun des trois alcools.

Les déterminations étaient faites à $+13°$.

I. — $C^4H^5NaO^4, C^2H^4O^2$.

	Cal
Chaleur de dissolution de 1 équivalent dans 6^{lit} d'eau..	$+1,97$
Mélange des deux composés, $C^4H^5NaO^4$ ($1^{éq} = 4^{lit}$) $+ C^2H^4O^2$ ($1^{éq} = 2^{lit}$).....	$+0,11$
Chaleur de dissolution de $C^4H^5NaO^4$ sol. dans 4^{lit}.....	$-6,01$
Chaleur de dissolution de $C^2H^4O^2$ liq. dans 2^{lit}.....	$-2,00$

On en tire

$$-6,01 - 2,00 + 0,11 - 1,97 = +6^{Cal},15 ;$$

c'est la chaleur dégagée dans la réaction

$$C^4H^5NaO^4 \text{ sol.} + C^2H^4O^2 \text{ liq.} = C^4H^5NaO^4, C^2H^4O^2 \text{ sol.}$$

II. — $C^4H^5NaO^4, C^4H^6O^2$.

On a de même

	Cal
Chaleur de dissolution.....	$-3,51$
Mélange des deux composés.....	$-0,03$

d'où

$$+6,01+2,54\ (^1)-0,03-3,51=+5,01,$$

pour la réaction

$$C^4H^5NaO^4\,\text{sol.}+C^4H^6O^2\,\text{liq.}=C^4H^5NaO^4,\ C^4H^6O^2\,\text{sol.}$$

III. — $C^4H^5NaO^4, C^6H^8O^2$.

	Cal
Chaleur de dissolution.....	$+2,67$
Mélange des deux composés.....	$-0,03$

d'où

$$+6,01+3,11\ (^2)-0,03-2,67=+6,42,$$

pour la réaction

$$C^4H^5NaO^4\,\text{sol.}+C^6H^8O^2\,\text{liq.}=C^4H^5NaO^4,\ C^6H^8O^2\,\text{sol.}$$

Dans plusieurs expériences de dissolution, la composition des liqueurs obtenues et des produits employés a été vérifiée en ajoutant au liquide contenant

$$C^4H^5NaO^4,\ C^{2n}H^{2n+2}O^2,$$

dissous dans 6^{lit}, 1 équivalent d'acide sulfurique dissous dans 2^{lit}.

Par exemple, j'ai trouvé pour

	Cal
$C^4H^5NaO^4, C^4H^6O^2\ (1^{éq}=6^{lit})+SO^4H\ (1^{éq}=2^{lit})$....	$-15,61$
$C^4H^5NaO^4, C^6H^8O^2\ (1^{éq}=6^{lit})+SO^4H\ (1^{éq}=2^{lit})$....	$-15,37$

(1) Chaleur de dissolution de l'alcool éthylique.

(2) Chaleur de dissolution de l'alcool propylique primaire que j'ai employé.

Or l'acide sulfurique ayant déplacé le glycol de sa combinaison et formé du sulfate de soude, on devrait avoir

$$+ 15^{Cal},85\ (^1) - 0^{Cal},28\ (^1),$$

soit $+ 15^{Cal},57$, nombre qui concorde avec celui des expériences.

La molécule alcoolique ainsi fixée sur le glycolalcoolate de soude peut être éliminée lorsqu'on chauffe le composé solide de 130° à 150° dans un courant d'hydrogène sec, jusqu'à poids constant. On recueille ainsi la totalité de l'alcool monoatomique, et le résidu est du glycolalcoolate de soude. Mais cette molécule reste fixée lorsqu'on expose à froid le produit sous des cloches en présence d'acide sulfurique concentré. Ces composés n'ont donc pas de tension de dissociation sensible à la température ordinaire, comme il arrive pour la plupart de ces combinaisons alcooliques, lorsque leur chaleur de formation atteint au moins 4^{Cal} ou 5^{Cal}. Aussi, lorsqu'on les prépare, peut-on activer leur dessiccation en les mettant sous les cloches en présence d'acide sulfurique concentré qui absorbe seulement l'alcool en excès qui mouille les cristaux.

Ces expériences amènent aux conclusions suivantes :

1° Le procédé de préparation de ces dérivés alcooliques indique que le glycol déplace même à froid les alcools monoatomiques dans leurs combinaisons métalliques. La même substitution a lieu aussi avec la glycérine; mais, dans ce cas, elle peut être aussi bien considérée comme une application des lois de Berthollet, le composé étant insoluble dans l'excès d'alcool. Ici la substitution a lieu sans changement d'état et conformément aux principes thermiques. Les alcools peuvent donc se remplacer dans les alcoolates comme le font les acides dans les sels, et les

(1) Chaleur de neutralisation de la soude par l'acide sulfurique et par le glycol.

quantités de chaleur produites indiquent dans quel sens a lieu la substitution.

2° Les trois nombres $+6,15$ $+5,01$ et $+6,42$, qui représentent la valeur thermique de la réaction

$$C^4H^5NaO^4 \text{ sol.} + C^{2n}H^{2n+2}O^2 \text{ liq.} = C^4H^5NaO^4, C^{2n}H^{2n+2}O^2 \text{ sol.}$$

sont constamment supérieurs à ceux que j'ai obtenus pour la combinaison des mêmes alcools avec le glycérinate de soude, soit $+5,04$ $+4,58$ et $+4,67$, et surtout avec le glycérinate de potasse, soit $+3,65$ $+2,69$ et $+2,76$. Les dérivés alcooliques du glycolalcoolate de soude sont donc les plus stables de ceux que j'ai décrits dans cette famille.

3° On remarque en outre que dans chacune de ces trois séries de nombres, celui qui correspond à l'alcool éthylique est constamment plus faible, tandis que les deux autres (alcools méthylique et propylique) sont à peu près égaux.

Ces comparaisons auront évidemment plus d'intérêt lorsqu'elles pourront s'étendre aux dérivés alcooliques du glycolalcoolate de potasse et aux combinaisons de l'érythrite, que j'étudie actuellement.

SUR LES COMBINAISONS SILICATÉES DE LA GLUCINE;

PAR MM. P. HAUTEFEUILLE ET A. PERREY.

L'un de nous a décrit une méthode qui lui a permis de préparer à l'état cristallisé un certain nombre de silico-aluminates alcalins, parmi lesquels la leucite, l'orthose, l'albite, etc. (1). Nous nous sommes proposé, en entreprenant les recherches exposées dans ce Mémoire, d'appliquer

(1) *Annales de l'École Normale supérieure*, 2e série, t. IX, p. 365.

la même méthode à la préparation des silicoglucinates cristallisés. Si la synthèse de telles combinaisons, qui n'ont point encore été rencontrées dans la nature, devait être sans intérêt actuel pour le minéralogiste, elle pouvait du moins révéler entre l'alumine et la glucine des affinités naturelles de quelque intérêt pour le chimiste.

Nous sommes effectivement arrivés à démontrer, dans la première Partie de ce travail, que la glucine forme, avec les silicates de potasse et de soude, des séries de composés comparables aux séries feldspathique et leucitique et que, dans les composés de ces deux ordres, la glucine et l'alumine, la glucine et l'oxyde de fer se pouvaient réciproquement remplacer.

Au cours de ces recherches, dans une expérience instituée en vue de préparer un silicoglucinate de soude, nous arrivâmes accidentellement à produire un silicate simple de glucine. Si l'alcali remplit, dans la cristallisation, le rôle d'un agent indispensable, il ne figure donc pas nécessairement dans les cristaux comme élément constituant. Cette observation nous conduisit à entreprendre la seconde Partie de notre travail et à tenter la synthèse de la phénacite et de l'émeraude. Cependant, engagés dans cette voie nouvelle, nous ne pûmes réaliser à volonté les conditions qui avaient assuré notre premier succès, et c'est seulement par la substitution du vanadate de lithine au vanadate de soude qu'il nous fut permis d'arriver à la synthèse de la phénacite.

La facilité même avec laquelle se produisait ce silicate devenant gênante quand nous cherchâmes à minéraliser les éléments de l'émeraude, nous dûmes reprendre de nouveaux essais, qui nous amenèrent à remplacer l'acide vanadique par l'un des acides capables de le suppléer dans son rôle de minéralisateur, l'acide molybdique [1].

---

[1] Avant d'obtenir l'émeraude, nous avons obtenu, par l'action à 800°

SILICOGLUCINATES ALCALINS.

AGENTS MINÉRALISATEURS. MODE OPÉRATOIRE. ANALYSE DES PRODUITS.

I. Dans le cours de ces recherches, nous avons utilisé à tour de rôle, comme agent minéralisateur, les sels alcalins des acides tungstique, vanadique, molybdique; nous n'avons pas trouvé avantage à recourir à l'acide phosphorique. Au point de vue de la théorie de la minéralisation, tous ces acides, à une température comprise entre 600° et 800°, agissent de manière semblable sur un mélange de silice, d'alumine ou de glucine et d'alcali, soit que l'alternative de températures extrêmes provoque le groupement alternativement inverse des bases avec la silice ou des bases avec l'acide minéralisateur, soit que le passage par une température intermédiaire détermine la formation transitoire d'un groupement mixte dans lequel prennent place simultanément la silice et l'acide minéralisateur.

II. La conduite des expériences varie peu : on chauffe lentement jusqu'à fusion tranquille, dans un creuset de platine, le tungstate, vanadate, molybdate alcalin additionné de l'élément alcalin du mélange à minéraliser : bicarbonate de potasse, carbonate de soude ou nitrate potassique ou sodique. On installe le creuset dans un moufle à gaz, on règle la température et l'on incorpore ensuite à la masse, par portions successives et en mélange intime, les éléments infusibles du silicate.

Pendant la durée, ordinairement fort longue, de la chauffe

---

du molybdate de lithine sur le mélange, $3SiO^2 + Al^2O^3$, des cristaux prismatiques, inattaquables par l'acide fluorhydrique concentré, qui, analysés par la méthode de H. Sainte-Claire Deville, ont présenté pour composition

$5SiO^2, 11,98\,Al^2O^3$ ou très approximativement $5SiO^2, 12\,Al^2O^3$.

on prélève des échantillons dans la masse fluide, en y plongeant un fil de platine recourbé à son extrémité. Leur examen permet de suivre la marche de la minéralisation ; lorsque celle-ci ne paraît plus faire de progrès, on laisse refroidir la masse fondue et on la désagrège.

On dissout, par une digestion prolongée, dans l'eau chaude les sels alcalins, dans une lessive alcaline faible et froide l'excès de silice, de glucine, d'alumine, et l'on a recours éventuellement à l'acide chlorhydrique pour éliminer soit les vanadates acides, soit l'oxyde de fer.

La gangue enlevée, il reste un produit cristallisé exceptionnellement homogène, généralement constitué par un mélange d'espèces chimiques : la nature des cristaux qui ont pris naissance au cours de l'expérience a varié en effet à mesure que le sel minéralisateur a cédé au produit en voie de formation une portion croissante de son alcali. La séparation des espèces s'impose tout d'abord, et on l'opère en fractionnant les produits qui se déposent successivement dans une solution de tungstoborate de cadmium progressivement étendue. Les résultats du lotissement sont contrôlés par l'analyse microscopique et l'analyse chimique. Nous nous étendrons dans chaque cas particulier sur les indications de la première, mais nous allons dès à présent, et une fois pour toutes, décrire brièvement la méthode suivie dans l'analyse chimique d'un silicoglucinate alcalin pouvant contenir de l'alumine ou de l'oxyde de fer, renfermant ordinairement à l'état d'inclusions de petites quantités de vanadate ou de tungstate alcalin.

III. La plupart des silicoglucinates résistant à l'action des acides, nous avons tenté de les analyser par la méthode de H. Sainte-Claire Deville : nous les avons fondus avec du carbonate de chaux et nous avons attaqué le verre calcique par l'acide nitrique; mais nous avons alors reconnu que l'évaporation à sec de la gelée ne suffisait pas à rendre

insoluble la totalité de la silice, dont une fraction notable repassait dans la dissolution nitrique des bases.

Cette solubilité anomale n'était point due à la présence de petites quantités d'acide vanadique, tungstique ou molybdique, comme nous avions été tout d'abord portés à le croire, car nous l'avons constatée également dans l'analyse de l'émeraude de Sibérie, et d'ailleurs M. Damour avait remarqué déjà [1] que l'on s'expose à des mécomptes en appliquant à la séparation de la silice et de la glucine la méthode qui sert à séparer la silice des autres bases.

Pour éviter des complications dont nous donnerons une idée en décrivant l'analyse de l'émeraude artificielle, nous avons dû recourir à l'emploi de l'acide fluorhydrique et doser la silice par différence.

La dissolution fluorhydrique du silicoglucinate est évaporée en présence d'un excès d'acide sulfurique, le résidu est porté et maintenu pendant quelques instants au rouge naissant, puis redissous dans l'eau aiguisée de trois ou quatre gouttes d'acide sulfurique.

La *glucine* est précipitée par le sulfhydrate d'ammoniaque, lavée, calcinée et pesée.

La liqueur filtrée contient l'*alcali :* on la sursature légèrement par l'acide chlorhydrique, on la fait bouillir, on sépare le soufre par le filtre, on évapore et on chasse les sels ammoniacaux et l'excès d'acide sulfurique par calcination du résidu ; l'alcali est dosé à l'état de sulfate.

Si le silicate renfermait de l'*alumine,* celle-ci est pesée avec la glucine ; ces deux bases sont redissoutes dans l'acide sulfurique, la dissolution est sursaturée par un excès de potasse, la glucine est précipitée par l'ébullition et lavée, redissoute, précipitée par le sulfhydrate et lavée, enfin pesée seule.

Si le silicate renfermait de l'*oxyde de fer,* le mélange

---

(1) *Bulletin de la Société française de Minéralogie,* t. VI, p. 252.

de glucine et de sulfure de fer est grillé et pesé, redissous dans l'acide sulfurique, et le fer est dosé par le permanganate. Il pourrait être volatilisé par le gaz chlorhydrique.

Lorsque le silicate renfermait des inclusions un peu notables d'*acide vanadique,* une première partie de celui-ci est entraînée dans la précipitation de la glucine, une seconde dans la précipitation du soufre et le reste se retrouve avec les sulfates alcalins.

La glucine chargée d'acide vanadique est, après pesée, reçue dans une nacelle de platine tarée et soumise, dans un tube de verre, au rouge, pendant peu de temps, à l'action d'un courant de gaz chlorhydrique sec. La glucine purifiée est pesée; l'acide vanadique volatilisé est dosé par différence ou récupéré.

Enfin l'acide vanadique précipité à l'état de sulfure se retrouve après grillage, et celui qui a suivi les alcalis en est séparé à l'aide d'une solution de sel ammoniac.

Dans le plus grand nombre des cas, la quantité de vanadate retenue par les cristaux a été assez faible pour que nous ayons pu nous dispenser d'une partie au moins de ces opérations.

Lorsque le silicate renferme des inclusions d'*acide tungstique,* cet acide reste en partie insoluble après la décomposition des fluorures par l'acide sulfurique. Une partie, entraînée dans la précipitation de la glucine, s'en trouve séparée lorsque l'on redissout cette base dans l'acide sulfurique; une autre partie est précipitée lorsque l'on sursature par l'acide chlorhydrique la liqueur sulfhydrate; enfin les sulfates alcalins, repris par l'eau acidulée, laissent encore un faible résidu insoluble.

Nous avons eu occasion d'analyser des silicoglucinates renfermant de l'*oxyde de zinc.* La glucine et l'oxyde de zinc étaient précipités ensemble par le sulfhydrate d'ammoniaque; le mélange était lavé, complètement grillé et pesé, puis transvasé dans une nacelle de platine tarée que

l'on glissait dans un tube de verre dur. Les deux oxydes étaient alors traités par un courant de gaz chlorhydrique sec, tandis que l'on chauffait la nacelle à une température suffisamment élevée pour expulser le chlorure de zinc. La glucine restée dans la nacelle était pesée seule.

A la vérité, nous avons constaté le transport, par volatilisation apparente, de quelques cristaux microscopiques de glucine. Mais des expériences de contrôle nous ont permis de retrouver

$0^{gr},1025$ de glucine sur $0^{gr},1030$ mélangée à $0^{gr},559$ d'oxyde de zinc,
$0^{gr},1015$ » $0^{gr},1005$ ». $0^{gr},485$ »

La volatilisation de la glucine n'affecte donc pas sensiblement son dosage, en tant du moins que l'on observe quelques précautions. Mais nous ne pouvons ici nous étendre sur ce sujet, dont nous ferons ailleurs une étude spéciale.

SILICOGLUCINATES DE POTASSE.

I. Nous avons chauffé, avec 4 à 8 parties de vanadate neutre de potasse, 3 parties d'un mélange renfermant les éléments d'une leucite glucinique : $4SiO^2 + Gl^2O^3 + KO$.

Peu de minutes après le commencement de l'expérience, des cristaux se sont montrés et au bout de dix à quinze jours toute la matière amorphe a été minéralisée; nous avons mis fin à l'expérience pour éviter la formation de gros cristaux, toujours chargés d'inclusions.

Pendant tout le cours de l'expérience, les échantillons prélevés dans le bain ont affecté la même forme cristalline, celle de l'icositétraèdre a^2.

Le produit de la minéralisation a été débarrassé de la gangue par digestion prolongée dans l'eau chaude et dans une lessive alcaline froide, puis il a été loti dans le tungstoborate de cadmium.

Nous avons séparé d'abord des cristaux opalins, puis un lot de cristaux transparents et limpides; un nouveau clas-

sement n'a distrait de celui-ci qu'une fraction insignifiante. Le produit hyalin homogène a été analysé.

Nous avons multiplié les préparations, faisant varier la proportion du vanadate du simple au double, la température de 650° à 800°, et nous avons isolé les cristaux transparents obtenus dans chacune de ces préparations. L'analyse a donné pour leur composition :

$4,95\,SiO^2, 0,67\,Gl^2O^3, KO$	(KO, VaO^5 = traces.)
$4,83\,SiO^2, 0,70\,Gl^2O^3, KO$	» 0,8 p. 100.
$4,88\,SiO^2, 0,72\,Gl^2O^3, KO$	» 0,5 »
$4,70\,SiO^2, 0,81\,Gl^2O^3, KO$	» 1,4 »

Le produit de la minéralisation est évidemment un mélange d'espèces isomorphes.

Or le rapport pondéral du silicate de potasse à la glucine et celui de la silice à la potasse sont plus élevés dans les cristaux que dans le mélange initial. Nous avions donc des chances d'obtenir une espèce plus riche en silicate alcalin que les cristaux analysés en forçant ces rapports dans le mélange ; et inversement nous devions obtenir une combinaison plus riche en glucine que les cristaux analysés en diminuant la proportion de la potasse ajoutée au vanadate neutre.

Effectivement la minéralisation d'un mélange de

$$7,5\,SiO^2 + Gl^2O^3 + 1,5\,KO$$

nous donna presque exclusivement des cristaux transparents, ayant la forme de l'icositétraèdre a^2 et pour composition

$4,95\,SiO^2, 0,51\,Gl^2O^3, KO$	$KO\,VaO^5$ = 4,0 p. 100,
$5,18\,SiO^2, 0,51\,Gl^2O^3, KO$	» 2,5 » ;

tandis que la minéralisation d'un mélange de $4\,SiO^2 + Gl^2O^3$, qui emprunta la potasse au vanadate neutre, nous donna des cristaux toujours de même forme, mais ayant pour composition

$$4,93\,SiO^2, 1,00\,Gl^2O^3, KO \quad (KO\,VaO^5 = 0,4 \text{ p. } 100.)$$

Nous avons donc préparé des silicates renfermant la glucine et la potasse dans les proportions $\frac{1}{2}$ et $\frac{1}{4}$ équivalent; la simplicité de ces rapports nous autorise à admettre l'existence de deux séries correspondantes de silicoglucinates isomorphes, et nos expériences fixent les conditions de milieu dans lesquelles se forment, exclusivement ou simultanément, les composés appartenant à l'une et à l'autre série.

Mais le degré de saturation des bases subit lui-même des variations dans les produits dont nous avons donné la composition; ces variations s'expliqueront aisément si l'on démontre l'existence de types dans lesquels le rapport en équivalents entre la silice et la potasse est respectivement égal à $\frac{4}{1}$ et à $\frac{5}{1}$.

Or nos dernières analyses établissent avec une précision très suffisante l'existence des silicoglucinates

$$5\,SiO^2, Gl^2O^3, KO, \qquad 5\,SiO^2, \tfrac{1}{2}Gl^2O^3, KO.$$

D'autre part, empruntant à MM. Fouqué et Michel Lévy la méthode qui leur a servi à préparer la leucite aluminique, nous avons soumis à un recuit prolongé le bouton obtenu par une fusion très rapide du mélange

$$4\,SiO^2 + Gl^2O^3 + KO;$$

la surface sphérique du bouton s'est modelée comme sous l'empreinte d'un moule polyédrique, l'apparition des faces de l'icositétraèdre a^2 témoignant du changement de structure de la matière vitreuse et de sa cristallisation. La masse cristallisée, dont le poids était, grâce à la rapidité de la fusion, exactement égal à celui du mélange employé, ne contenait pas de glucine cristallisée et ne renfermait plus de substance amorphe (1). Sa composition répondait donc

(1) La matière cristallisée, taillée en plaques minces, agit faiblement sur la lumière polarisée.

exactement à la formule

$$4\,SiO^2, Gl^2O^3, KO.$$

Sans même qu'il soit nécessaire d'invoquer l'existence, d'ailleurs très vraisemblable, d'un silicate répondant à la formule

$$4\,SiO^2, \tfrac{1}{2}Gl^2O^3, KO,$$

l'aptitude de la glucine à former des combinaisons isomorphes avec 1 ou 2 équivalents du silicate $5\,SiO^2, KO$ et avec 1 équivalent du silicate $4\,SiO^2, KO$, suffit à l'interprétation de nos premiers résultats analytiques.

Nous n'avons jusqu'ici étudié, parmi tous les produits de la minéralisation, que les derniers lots de cristaux déposés par le tungstoborate de cadmium, et il est important de remarquer que ces cristaux sont d'autant plus riches en glucine qu'ils sont plus denses. Mais dans les premiers dépôts, plus lourds que les derniers et formés en grande partie de cristaux opalins, on retrouve isolés des cristaux bien limpides, affectant toujours, d'ailleurs, la forme de l'icositétraèdre a^2.

Ces cristaux, plus denses, sont certainement plus riches aussi en glucine que tous ceux dont nous avons donné la composition. Mais nous nous bornerons à cette constatation : nous ne possédons aucun moyen de séparer les cristaux limpides des cristaux opalins, dont les inclusions sont portées par l'analyse au compte de la glucine.

Le rapport de la silice à la potasse a varié, dans les produits lourds provenant de 7 minéralisations, entre 4,60 et 4,91.

Dans la minéralisation d'un mélange renfermant les éléments d'une leucite glucinique, une combinaison plus pauvre que la leucite en glucine, plus riche en silicate alcalin, cristallise tout d'abord. Puis chaque cristal s'accroît aux dépens d'un mélange de plus en plus riche en glucine,

de plus en plus pauvre en silicate alcalin. Qu'il y ait modification brusque ou modification lente et continue dans la nature des couches d'accroissement, tous les cristaux déjà formés se développent dans les mêmes conditions de milieu et forment un lot homogène de densité comme de composition; l'analyse de ce lot ne révèle donc pas seulement la composition moyenne d'un mélange de cristaux d'espèces différentes, mais bien la composition de chaque cristal.

II. Nous avons attribué à la glucine, dans ses combinaisons avec la silice et la potasse, le rôle d'un sesquioxyde; nous allons justifier cette attribution en montrant que la glucine peut être remplacée isomorphiquement par l'alumine et l'oxyde de fer dans les silicoglucinates et peut elle-même remplacer en partie l'alumine dans l'orthose.

Nous avons chauffé les deux mélanges

$$4\,SiO^2 + \tfrac{1}{2}Al^2O^3 + \tfrac{1}{2}Gl^2O^3 + KO,$$
$$4\,SiO^2 + \tfrac{1}{2}Al^2O^3 + \tfrac{1}{2}Gl^2O^3,$$

le premier à 700°, pendant quinze jours, avec 2 parties de vanadate; le second à 800°, pendant six jours, avec 1,8 parties de vanadate.

Chacun des produits entiers obtenus a donné, dans le tungstoborate de cadmium, 2 lots de densité inégale, formés d'icositétraèdres transparents, renfermant à la fois de la glucine et de l'alumine :

	Al^2O^3. éq	Gl^2O^3. éq			
$4{,}71\,SiO^2, 0{,}76(Al, Gl)^2O^3, KO$	0,42	0,34	($KO\,VaO^5$ =	0,3	p. 100.)
$4{,}76\,SiO^2, 0{,}91(Al, Gl)^2O^3, KO$	0,32	0,59	»	0,4	»
$4{,}63\,SiO^2, 0{,}93(Al, Gl)^2O^3, KO$	0,54	0,39	»	0,2	»
$4{,}50\,SiO^2, 0{,}81(Al, Gl)^2O^3, KO$	0,51	0,30	»	0,3	»

La glucine et l'alumine étaient bien réellement associées dans un même cristal et non pas seulement dans un mélange de cristaux de silicoglucinate et de cristaux de leucite; car, tandis que les premiers sont aisément fusibles, les seconds sont remarquablement réfractaires; or tous les cristaux soumis à l'analyse fondaient sans difficulté.

Nous avons fait une autre épreuve plus décisive : substituant l'oxyde de fer à l'alumine, nous avons préparé des cristaux dont la composition répondait aux formules

	Gl^2O^3. éq	Fe^2O^3. éq
$5,00\,SiO^2, 0,62(Gl,Fe)^2O^3, KO$	0,27	0,35
$4,59\,SiO^2, 0,78(Gl,Fe)^2O^3, KO$	0,35	0,43
$4,81\,SiO^2, 1,02(Gl,Fe)^2O^3, KO$	0,73	0,28

Ces cristaux ont la forme de l'icositétraèdre a^2, la coloration jaune plus ou moins atténuée de la leucite ferrique; mais ils sont sans aucune action sur la lumière polarisée. Or la leucite ferrique est très biréfringente. L'hypothèse d'un mélange d'espèces doit donc être exclue, et nous tiendrons pour démontrée la possibilité de remplacer partiellement la glucine par l'alumine ou l'oxyde de fer dans les silicoglucinates de potasse.

Enfin, en vue de préparer un orthose glucino-aluminique, nous avons fait agir le vanadate neutre de potasse, à une température de 700° à 800°, sur un mélange de

$$6\,SiO^2 + \tfrac{1}{2}\,Gl^2O^3 + \tfrac{1}{2}\,Al^2O^3.$$

Le produit de la minéralisation, en presque totalité de densité homogène, est formé de cristaux prismatiques sans macles : l'alumine pure eût donné des cristaux d'orthose toujours maclés, la glucine pure eût donné des icositétraèdres.

Les cristaux, parfaitement transparents, avaient pour composition

	Al^2O^3. éq	Gl^2O^3. éq	
$6,18\,SiO^2, 1,00(Al,Gl)^2O^3, KO$	0,90	0,10	($KOVaO^5$ = 0,2 p. 100.)
$6,10\,SiO^2, 1,05(Al,Gl)^2O^3, KO$	0,79	0,215	» 0,2 »

Leur forme même excluant l'hypothèse d'un mélange d'espèces, nous pouvons enfin tenir pour démontrée la possibilité de remplacer partiellement l'alumine par la glucine dans l'orthose.

Si nous n'avons pas eu recours à l'acide tungstique pour préparer les silicoglucinates de potasse, c'est parce que, le tungstate de potasse n'ayant qu'une fusibilité à peine supérieure à celle des silicoglucinates, il devient impossible de maintenir pendant plusieurs jours ou plusieurs semaines la température du moufle comprise entre la température de fusion du milieu minéralisateur et la température de fusion des cristaux.

SILICOGLUCINATES DE SOUDE.

Lorsqu'on ajoute à 4,5 parties de vanadate neutre de soude chauffé entre 800° et 850°, 2 parties d'un mélange renfermant les éléments d'une néphéline glucinique,

$$2\,SiO^2 + Gl^2O^3 + NaO,$$

la masse prend une consistance pâteuse et au bout de vingt-quatre heures se trouve essentiellement constituée par un silicovanadate, qu'il est facile de désagréger dans l'eau en grains transparents, dépourvus d'action sur la lumière polarisée. Mais, après trois à cinq jours de chauffe, le bain reprend sa fluidité première, tandis que dans le liquide commencent à nager des cristaux colorés en vert d'herbe, dont le nombre et les dimensions ne cessent de croître pendant deux ou trois semaines.

Débarrassés de la gangue par une digestion prolongée dans l'eau bouillante, suivie de lévigations, les cristaux ont pour composition

$$3{,}04\,SiO^2,\ 1{,}03\,Gl^2O^3,\ NaO \quad (NaO\,VaO^5 = 0{,}4 \text{ p. } 100).$$

Leur forme est celle d'un prisme hexagonal tronqué par une pyramide hexaèdre très développée; les angles de la troncature sont très voisins des angles de la pyramide $b^{\frac{3}{5}}$ de la néphéline aluminique. Parfois, comme aussi celle de la néphéline, la pyramide est très surbaissée et basée. L'existence de clivages est indiquée par celle de glaces in-

térieures fréquemment parallèles à la base, plus rarement perpendiculaires aux pans.

Les cristaux sont biréfringents, uniaxes et négatifs. Leur cassure est conchoïdale. Transparents ou légèrement opalins, ils doivent à des traces d'oxyde de vanadium une coloration bleue ou verte tout à fait caractéristique, que l'on peut seulement atténuer en substituant dans leur préparation le nitrate de soude au carbonate. Ils fondent facilement au chalumeau ; les acides concentrés les attaquent lentement à froid.

Nous avions pensé qu'il y aurait avantage, dans la préparation du silicate $3\,SiO^2, Gl^2O^3, NaO$, à substituer aux éléments de la néphéline le mélange

$$3\,SiO^2 + Gl^2O^3 + NaO.$$

Mais cette substitution a donné lieu à la production d'une espèce nouvelle, résistant à l'action des acides, cristallisant en prismes clinorhombiques modifiés sur les angles *e*, et dont la composition répond à celle de l'albite glucinique

$$5{,}80\,SiO^2,\ 1{,}06\,Gl^2O^3,\ NaO \qquad (NaO\,VaO^5 = \text{traces}).$$

Nous avons forcé davantage encore le dosage de la silice et n'avons mis à sa disposition d'autre alcali que celui qu'elle pourrait enlever au vanadate neutre. Trois expériences faites sur des mélanges de $4{,}5\,SiO^2 + Gl^2O^3$ nous ont donné des cristaux offrant la forme de prismes orthorhombiques modifiés sur leurs angles obtus et possédant les compositions suivantes :

$$20{,}67\,SiO^2, 2{,}90\,Gl^2O^3, 2\,NaO \qquad (NaO\,VaO^5 = 0{,}25 \text{ p. } 100),$$
$$21{,}67\,SiO^2, 3{,}02\,Gl^2O^3, 2\,NaO \qquad \text{» traces »}$$
$$22{,}41\,SiO^2, 3{,}14\,Gl^2O^3, 2\,NaO \qquad \text{» } 0{,}2 \text{ »}$$

Puis inversement nous avons forcé le dosage de l'alcali. En premier lieu, nous avons conservé entre la silice et la glucine le rapport $\frac{2}{1}$ équivalent. La minéralisation du

mélange de $2SiO^2 + Gl^2O^3 + 1,5NaO$ nous a donné des cristaux dont la nuance était plus pâle, mais dont la forme apparaissait, au premier examen, identique à celle des cristaux bleus ou verts décrits au commencement de ce Chapitre. Lorsque, cependant, nous les avons mis en digestion dans l'acide chlorhydrique, nous les avons vus se creuser de cannelures transversales de plus en plus profondes et finalement se disloquer en courts tronçons incolores. Cette dislocation mettait en évidence la structure du cristal, composé d'assises superposées alternativement attaquables par l'acide et résistantes à son action.

Les premières, colorées en bleu-vert, étaient formées par le silicate déjà isolé $3SiO^2, Gl^2O^3, NaO$. Il eût été fort long de les dissoudre entièrement; mais, lorsque la digestion des cristaux dans l'acide eut été prolongée quelques jours, nous parvînmes, à l'aide du tungstoborate de cadmium, à isoler un produit homogène formé de tronçons incolores qui présentèrent la composition

$$15,24SiO^2, 2,13Gl^2O^3, 3NaO \qquad (NaO\,VaO^5 = \text{traces}).$$

Enfin, conservant dans le mélange soumis à la minéralisation la proportion de $\frac{1}{1.5}$ équivalent entre la glucine et la soude, nous avons élevé le dosage de la silice jusqu'à 7 équivalents. Nous avons obtenu des cristaux de structure homogène, ayant pour composition

$$17,94SiO^2, 2,13Gl^2O^3, 3NaO \qquad (NaO\,VaO^5 = \text{traces}).$$

Du reste, les deux silicoglucinates renfermant la glucine et la soude dans la proportion de $\frac{2}{3}$ équivalent ont la même forme, celle d'un prisme orthorhombique modifié par les faces g^1, g^3, e^1, a^1. Dans les cristaux de structure complexe dont les assises successives appartiennent aux deux espèces

$$3SiO^2, Gl^2O^3, NaO \quad \text{et} \quad 15SiO^2, 2Gl^2O^3, 3NaO,$$

l'association du prisme orthorombique modifié et du prisme hexagonal se fait par superposition des bases des deux prismes.

Nous n'avons pu mesurer sur les échantillons obtenus les angles du prisme; mais, en substituant comme agent minéralisateur le tungstate de soude au vanadate, nous avons préparé des cristaux qui doivent être rapportés respectivement aux mêmes espèces que les précédents, car ils ont même forme et même composition :

$14,11\,SiO^2,\ 1,97\,Gl^2O^3,\ 3\,NaO$ ($NaOWO^3 = 0,4$ p. 100).
$18,26\,SiO^2,\ 2,02\,Gl^2O^3,\ 3\,NaO$ » traces ».

Sur les cristaux renfermant $14\,SiO^2$, nous avons mesuré

$$\frac{m}{m} = 119^\circ 32', \qquad \frac{g^3}{g^3} = 81^\circ 45'.$$

Pour préparer ces deux derniers lots de cristaux, nous avons chauffé pendant un mois, avec 10 à 12 parties de tungstate neutre de soude, à 750° et à 850°, les mélanges $6\,SiO^2 + Gl^2O^3 + NaO$ et $6\,SiO^2 + Gl^2O^3$; une série de traitements par l'eau, l'acide chlorhydrique, l'ammoniaque, le tungstoborate de cadmium nous a permis d'isoler les espèces pures.

Nous avons donc préparé par une même méthode et isolé 5 silicoglucinates sodiques qui, d'après le rapport pondéral existant entre leurs bases, peuvent être classés dans trois séries :

$3\,SiO^2,\ Gl^2O^3,\ NaO,$	$15\,SiO^2,\ 2\,Gl^2O^3,\ 3\,NaO,$	$21\,SiO^2,\ 3\,Gl^2O^3,\ 2\,NaO$
$6\,SiO^2,\ Gl^2O^3,\ NaO,$	$18\,SiO^2,\ 2\,Gl^2O^3,\ 3\,NaO,$	

A cette nomenclature joignons la néphéline glucinique

$$2\,SiO^2,\ Gl^2O^3,\ NaO,$$

et la mélilite glucinique

$$6\,SiO^2,\ Gl^2O^3,\ 2\,NaO,\ CaO,\ MgO,$$

que nous avons pu reproduire synthétiquement, comme la leucite, par la fusion de leurs éléments suivie de recuit.

Il nous reste, pour compléter l'exposé des synthèses tentées à l'aide du vanadate de soude, à décrire une expérience dans laquelle nous avons obtenu, comme produit de la minéralisation, un silicate simple de glucine. Nous la décrirons avec quelques détails, tant en raison de l'impossibilité où nous nous sommes trouvés de la répéter avec succès, qu'en raison de l'influence qu'elle a eue sur la suite de nos recherches.

Nous avons concassé

Vanadate neutre de soude.....	$15^{gr},705$

et placé entre deux couches de fragments un mélange de :

	gr
$NaOAzO^5$.....	1,670
$1,1\,Gl^2O^3$.....	0,835
$2,5\,SiO^2$.....	1,462

Le tout a été fondu et maintenu en fusion pendant treize jours à la plus basse température possible. Nous avons recueilli, après purification par l'eau et par la potasse faible, $1^{gr},450$ de cristaux très légèrement nuancés en bleu-vert, dont nous avons seulement écarté les parties légères par lévigation. Ces cristaux ont donné à l'analyse :

Glucine.....	22,3
Soude.....	0,7
Silice.....	76,8
Acide vanadique.....	0,2
	100,0

composition qui répond à la formule

$$4,3\,SiO^2,\ Gl^2O^3.$$

Ce silicate simple était cristallisé en longs prismes pseudo-hexagonaux quelquefois maclés.

Peut-être sa production exige-t-elle une température insuffisante pour provoquer la fusion du vanadate et suffisante seulement pour le maintenir ce sel en surfusion. Une telle condition de succès ne peut évidemment être réalisée que par hasard.

PHÉNACITE.

Lorsqu'on introduit dans le vanadate de lithine fondu, chauffé vers 700° ou 800°, un mélange de

$$4\,SiO^2 + Gl^2O^3 + LiO,$$

il se forme, dès le début de l'expérience et exclusivement pendant un ou plusieurs jours, de très petits cristaux fusiformes faiblement nuancés de vert qui, débarrassés de toute adhérence par l'eau, la potasse, l'acide chlorhydrique, présentent pour composition

$$5,60\,SiO^2,\ 0,86\,Gl^2O^3,\ LiO.$$

On peut donc admettre que le premier groupement des éléments donne naissance à un feldspath glucinolithique.

La minéralisation progressant, on voit apparaître, à côté des cristaux fusiformes, des lamelles rappelant la tridymite et des prismes courts de phénacite. Un classement par ordre de densités permet alors, en éliminant le feldspath lithique et la phénacite plus lourds, la tridymite plus légère, d'isoler des cristaux lamellaires comme la tridymite, dont nous avons fait l'analyse immédiate.

Une partie (60 pour 100) s'en est dissoute à chaud dans un mélange d'acide fluorhydrique étendu et d'acide sulfurique. Elle renfermait

$$16,28\,SiO^2 + Gl^2O^3 + 0,31\,LiO\,;$$

l'autre partie n'a pu être dissoute qu'avec un peu de difficulté, à chaud, dans l'acide fluorhydrique assez concentré,

additionné d'acide sulfurique. Elle renfermait

$$8,43\,SiO^2 + Gl^2O^3 + 0,13\,LiO.$$

Nous devons donc admettre la production, au cours de la minéralisation, de silicates de glucine très acides, de plus en plus pauvres en alcali.

Enfin, la minéralisation terminée, la totalité de la glucine employée se retrouve dans la phénacite obtenue ; avec celle-ci, il ne reste d'autre produit cristallisé que la tridymite et, dans quelques circonstances, du quartz.

Le feldspath lithique représente donc le produit initial, la phénacite et la tridymite les produits ultimes de la minéralisation, et les silicates de glucine très acides dont nous avons établi l'existence représentent les produits de la décomposition progressive du feldspath. Il paraît clair que ces produits intermédiaires vont, à mesure que la minéralisation avance, s'appauvrissant en alcali, s'enrichissant en silice, jusqu'au moment où ils se dédoublent eux-mêmes en phénacite et tridymite.

Pour préparer la phénacite, il convient de chauffer, dans un creuset de platine, au moufle, entre 600° et 700°, pendant une quinzaine de jours, un mélange intime de

	gr
Silice	4,800
Glucine	1,500
Carbonate de lithine	1,500
Vanadate neutre de lithine	20,000

La masse fondue est, après refroidissement, désagrégée dans l'eau, et les cristaux sont mis en digestion dans l'acide fluorhydrique étendu, qui dissout la tridymite, le quartz, s'il en était formé, le feldspath lithique, s'il en reste.

Une trace d'oxyde de vanadium communique aux cristaux une coloration verdâtre, d'intensité variable.

La phénacite se produit encore abondamment lorsque l'on chauffe vers 1000°, avec le bimolybdate de lithine, les

éléments de l'émeraude normale, ou même un mélange dans lequel l'alumine de l'émeraude est remplacée par son poids équivalent d'oxyde chromique ou ferrique. Il semblerait donc que le bimolybdate de lithine doit minéraliser les éléments de la phénacite : nous avons tenté l'expérience et nous n'avons réussi qu'à faire cristalliser de la tridymite et, avec elle, une combinaison de forme identique, mais plus dense et qui présentait la composition

$$24,28\,SiO^2 + Gl^2O^3 + 0,19\,LiO.$$

Cependant il nous a suffi, pour provoquer la production de la phénacite dans le bain stérile, d'y semer quelques cristaux de cette espèce préparés à l'aide du vanadate. La minéralisation a commencé bientôt après et a progressé rapidement. Dans la masse des cristaux incolores ainsi obtenus, nous avons retrouvé, régulièrement développés et reconnaissables à leur noyau coloré enfermé sous une enveloppe incolore, les cristaux qui avaient servi à l'ensemencement.

Pour analyser la phénacite, nous l'avons fondue avec 0,75 de son poids de carbonate de chaux pur ; le verre calcique a été décomposé par l'acide nitrique ; la silice est restée en totalité insoluble, mais elle a retenu quelques milligrammes de glucine. Après calcination et pesée du mélange, cette glucine a été isolée à l'aide de l'acide fluorhydrique et de l'acide sulfurique.

L'analyse a donné pour la composition des cristaux :

	Trouvé.	Calculé.
Silice	54,5	54,3
Glucine	45,6	45,7
	100,1	100,0

L'étude des formes et des caractères optiques des cristaux artificiels démontre leur identité avec la phénacite

naturelle. Ils sont rhomboédriques ; l'angle du rhomboèdre, que les stries nombreuses des surfaces empêchent de mesurer avec précision, a été trouvé compris entre 116°25′ et 116°45′, l'angle de la phénacite naturelle étant de 116°36′.

Formés à une température voisine de 600°, les cristaux ont pour forme dominante le rhomboèdre primitif et portent de très petites facettes répondant aux symboles b^1, d^1, e^2, quelquefois au symbole d^2. Des cristaux qui ont été obtenus à une température voisine de 1000° avaient pour forme dominante le prisme d^1 terminé par le pointement rhomboédrique p.

Les cristaux rhomboédriques ou prismatiques sont uniaxes et positifs ; les lames, taillées perpendiculairement à l'axe principal, donnent des anneaux réguliers dans la lumière polarisée convergente.

Comme la phénacite naturelle, la phénacite artificielle est infusible, inattaquable par les acides ; elle ne résiste cependant pas à chaud à l'action prolongée d'un mélange d'acides fluorhydrique et sulfurique concentrés.

ÉMERAUDE.

Nous avons réussi à obtenir en petite quantité des cristaux prismatiques allongés, présentant les caractères cristallographiques et optiques de l'émeraude, faiblement colorés en vert par des traces d'oxyde de vanadium, fusibles avec difficulté, inattaquables par l'acide fluorhydrique, en chauffant vers 700° pendant dix-huit jours les éléments de l'émeraude avec le quintuple de leur poids de vanadate neutre de lithine.

Ce résultat a été obtenu dans une seule expérience ; dans toutes les autres, nous avons vu l'émeraude apparaître comme produit transitoire de la minéralisation ; mais, celle-ci achevée, nous n'avons retrouvé d'autre

produit résistant à l'acide fluorhydrique que la phénacite.

Quelques essais nous ont conduits à substituer le bimolybdate de lithine au vanadate neutre, et nous avons obtenu les résultats les plus satisfaisants en opérant comme il suit :

On mélange intimement

	gr
Silice	12,506
Alumine	3,580
Glucine	2,640

On place le mélange au fond d'un creuset de platine, on le recouvre de 92^{gr} de molybdate acide de lithine ($2^{éq}$, $25\,MoO^3 + LiO$), et l'on chauffe le tout dans le moufle à la température du rouge très sombre, strictement nécessaire à la fusion du molybdate ; au bout de vingt-quatre heures, on élève progressivement la température en prenant garde qu'elle ne dépasse jamais 800°, ce qui amènerait le dédoublement de l'émeraude et la production de phénacite.

Dans la première phase de l'opération, au rouge très sombre, il se forme une combinaison lithique cristallisée en octaèdres, dans laquelle l'acide molybdique entre comme partie constituante. Vers 800°, l'émeraude se montre en prismes isolés, qui ont pris naissance et se nourrissent aux dépens des octaèdres ; il convient de favoriser au début le développement de ceux-ci pour éviter l'inclusion de matière amorphe dans les cristaux d'émeraude. Quand le composé lithique a disparu, les prismes les plus volumineux continuent à grossir aux dépens des plus petits ; ce qui le démontre, c'est que l'on obtient des cristaux de nouvelle formation en chauffant l'émeraude pierreuse de Limoges avec le molybdate acide de lithine.

Après quinze jours, on peut mettre fin à l'expérience. On désagrège la masse fondue par lévigation ; quelques cristaux restent cimentés par le composé feldspathique, on les en débarrasse par digestion dans l'acide fluorhydrique étendu.

Le poids d'émeraude obtenu est de 65 à 80 pour 100 du poids des éléments introduits dans le creuset et, dans une seule opération, nous en avons préparé 15^{gr} sans difficulté.

Si les minéralisations qui nous ont donné les meilleurs rendements nous ont paru s'accomplir en deux phases caractérisées par la production presque exclusive et successive d'un silicomolybdate et de l'émeraude, nous avons observé dans des circonstances moins favorables la production relativement abondante d'un composé qui, doué d'une grande stabilité, détourne à son profit une partie des éléments de l'émeraude. Nous pensons que ce composé, qui cristallise en prismes rhomboïdaux courts, portant de larges modifications sur les angles aigus, est identique à une pétalite que nous avons pu préparer en chauffant vers 700° à 800°, avec 3,25 parties de bimolybdate de lithine, 1 partie du mélange de

$$6\,SiO^2 + Al^2O^3 + 3\,LiO,$$

et à laquelle l'analyse assigne pour composition

$$29,16\,SiO^2,\ 4,91\,Al^2O^3,\ 3\,LiO,$$

ou très approximativement

$$30\,SiO^2,\ 5\,Al^2O^3,\ 3\,LiO.$$

Nous avons analysé l'émeraude en suivant une méthode qui nous a permis de doser directement la silice, mais au prix de sérieuses complications : les cristaux pulvérisés ont été fondus avec 110 pour 100 de carbonate de chaux pur ; le verre calcique a été attaqué par l'acide nitrique, la gelée amenée à sec, le résidu calciné vers 250°.

La chaux a été enlevée par une dissolution de nitrate d'ammoniaque ; celle-ci a dissous en outre quelques milligrammes de bases sesquioxydes et de silice qui, précipitées ensemble par le sulfhydrate d'ammoniaque, ont été séparées de la manière ordinaire.

Les éléments de l'émeraude insolubles dans le nitrate ont été mis à digérer avec l'acide nitrique, amenés à sec, repris par l'acide; la plus grande partie de la silice est restée insoluble, mais non la totalité.

La solution, séparée par le filtre, a été évaporée et le résidu sec, repris par l'acide nitrique, a laissé insoluble une deuxième partie de la silice, mais non encore la totalité.

La solution filtrée a été pour la troisième fois évaporée et le résidu calciné au rouge. Repris par l'acide sulfurique, il lui a cédé les bases; quelques milligrammes de silice restée indissoute ont été pesés.

Toute la silice réunie et pesée, traitée par l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique, a laissé 2^{mgr} de bases sesquioxydes.

Enfin l'alumine et la glucine, dissoutes dans l'acide sulfurique, ont été séparées par la potasse. Nous connaissions le poids total des deux bases; nous avons pesé, après redissolution et nouvelle précipitation, la glucine pure et déduit le poids de l'alumine par différence.

Les cristaux, choisis aussi exempts que possible d'inclusions, ayant une densité égale à 2,67, ont donné à l'analyse les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Silice	67,7	66,8
Alumine	19,6	19,1
Glucine	13,4	14,1
	100,7	100,0

La forme générale des cristaux d'émeraude est celle d'un prisme hexagonal. Lorsque l'émeraude a été préparée vers 750°, le prisme est court, le cristal tabulaire. Lorsqu'elle a été préparée vers 800°, température la plus favorable au développement des cristaux, le prisme s'allonge, sa hauteur devient égale à 1,5 diamètre. Il s'allonge encore davantage pour peu que l'on ait introduit dans le bain minéralisateur des traces d'acide phosphorique.

En réalité, la forme de l'émeraude doit être rapportée au prisme orthorhombique et sa structure est complexe.

Le cristal possède un plan de symétrie principal et un axe de symétrie perpendiculaire à ce plan. Autour de l'axe sont groupés, également inclinés sur lui, convergents vers les extrémités du cristal et de chaque côté du plan de symétrie, trois prismes orthorhombiques d'un angle peu différent de 120°. Leur inclinaison commune sur l'axe est telle que la trace de chacun sur le plan de symétrie principal est un rhombe de 120° exactement; leur orientation est telle que les trois rhombes, groupés autour d'un sommet commun, forment ensemble un hexagone régulier.

Les bases du cristal d'émeraude sont donc creuses; et l'apparence du cristal entier serait celle d'un isocéloèdre si des faces, se prolongeant au delà du plan de symétrie principal, ne couvraient en partie leur symétrique.

Il est évident que nous venons de décrire sur un schéma la structure du cristal et que le nombre des prismes élémentaires peut être supérieur à trois.

Mais en outre, la macle qui a incliné vers le plan de symétrie deux prismes élémentaires superposés peut se répéter sur chacun d'eux, accusant d'ailleurs chaque fois davantage la concavité des bases du cristal. Entre deux plans de macle, le cristal conserve la rectitude de ses arêtes et, si ces plans sont très distants, la forme d'un prisme légèrement effilé; si les plans de macle s'étagent peu nombreux sur sa hauteur, le cristal devient fusiforme; et si ces plans se multiplient sur une zone étroite, le profil général subit une inflexion brusque.

Le plus souvent les cristaux courts paraissent prismatiques ou formés de deux troncs de pyramides superposés par leur grande base, tandis que les cristaux longs paraissent formés de quatre troncs symétriquement placés deux à deux et dont les bases, situées dans les plans de macle, vont diminuant à mesure qu'elles sont plus éloi-

gnées du plan de symétrie principal du cristal. L'angle formé par les pans symétriques des troncs centraux est de 120° — 0°35′; celui que forment les pans des troncs terminaux est voisin de 180° — 4° (¹). Il est digne de remarque que ce dernier a la même ouverture sur tous les cristaux, que ceux ci soient longs ou courts.

Les cristaux d'émeraude (normale ou pouvant contenir un élément étranger), taillés en plaques parallèles à l'axe principal, s'éteignent simultanément dans la lumière polarisée. L'émeraude verte fait seule exception : la taille, divisée en quatre plages triangulaires par ses diagonales, s'éclaire sur deux plages opposées en s'éteignant sur les deux autres et une différence, à la vérité très faible, des couleurs de polarisation permet encore de distinguer ces quatre plages quand l'axe principal est incliné à 45° sur le plan de polarisation.

Les cristaux artificiels présentent les mêmes anomalies optiques que les cristaux naturels.

En lumière parallèle, on observe, sur une section faite près du plan de symétrie, des plages gris bleu rayonnantes, et, sur une section faite près des extrémités du cristal, des plages gris foncé voisines des sommets.

En lumière convergente, la disposition des anneaux et, après interposition d'un mica $\frac{1}{4}$ d'onde, l'apparition des taches sombres sur l'axe du mica, caractérisent l'émeraude comme substance uniaxe et négative. Toutefois, sur quelques plages excentriques, la croix se disloque.

Dans une série d'expériences sur la portée desquelles nous nous étendrons tout à l'heure, nous avons ajouté au bain de minéralisation de l'émeraude de l'oxyde de chrome, de l'oxyde de fer, de la magnésie, de la chaux, de l'oxyde de zinc.

L'oxyde de chrome communique à l'émeraude une co-

(¹) La mesure de ces deux angles n'est pas susceptible d'une grande précision.

loration verte aussi intense que celle des belles émeraudes naturelles; ajouté à la dose de 0,01 aux éléments de l'émeraude, il paraît utilisé complètement; ajouté à la dose de 0,03, il reste pour la plus grande partie dans la gangue, tout en communiquant aux cristaux une coloration un peu plus intense que la dose précédente. Les cristaux ont une hauteur égale à 1,5 diamètre; ils sont formés par quatre troncs de pyramides, les deux troncs médians ordinairement très courts, les deux troncs terminaux allongés, à profil régulièrement infléchi.

Presque toutes les arêtes *h* sont symétriquement tronquées et les angles *a* sont quelquefois modifiés par une facette a^1, associée à des facettes obliques.

L'oxyde ferrique communique à l'émeraude une très faible nuance verte. Les cristaux qui en renferment ont encore une hauteur égale à 1,5 diamètre; ils sont aussi formés de quatre troncs de pyramides, mais, tandis que les deux troncs médians sont longs et gardent la rectitude de leurs arêtes, les deux troncs terminaux sont très courts et ont leurs pans fortement infléchis. Les angles formés par les pans des troncs médians et terminaux sont de $180° - 0°35'$ et de $180° - 4°10'$.

Les cristaux formés dans un bain magnésien possèdent un état nacré très vif et caractéristique. Ils ont une hauteur égale ou supérieure à 3 diamètres; ils sont très nettement fusiformes; l'angle des pans des troncs terminaux est de $180° - 4°18'$. Toutes les arêtes *h* sont tronquées par des faces h^1 aussi développées que les faces *m*.

L'addition de la chaux et de l'oxyde de zinc dans le bain paraît entraver le développement des cristaux; l'addition de l'oxyde de zinc leur laisse les dimensions relatives de l'émeraude pure, tandis que l'addition de la chaux arrête leur allongement.

L'émeraude pierreuse de Limoges finement pulvérisée et passée au bain de minéralisation donne des cristaux de

nouvelle formation dont le développement est très lent. Ces cristaux portent des facettes sur les arêtes *b*; ils sont fréquemment hémimorphes.

ESSAIS DE SUBSTITUTION D'UN PROTOXYDE A LA GLUCINE DANS L'ÉMERAUDE ET LA PHÉNACITE.

Nous avons démontré, dans la première Partie de ce Mémoire, que la glucine pouvait être remplacée partiellement dans les silicoglucinates alcalins par l'alumine ou l'oxyde ferrique, qu'elle pouvait remplacer en partie l'alumine dans les composés feldspathiques, que, par conséquent, dans ses combinaisons avec la silice et les alcalis, la glucine remplissait le rôle d'une base sesquioxyde.

Toutefois, des considérations d'un autre ordre font considérer par beaucoup de chimistes la glucine comme une base protoxyde, et la constance que présente dans l'émeraude la proportion relative de l'alumine et de la glucine ne permet guère d'admettre que, dans toutes ses combinaisons, celle-ci remplisse le rôle de sesquioxyde.

Il vaudrait d'être établi que la glucine est apte à jouer un double rôle, en d'autres termes que le glucinium peut avoir 2 équivalents différents selon la nature des combinaisons dans lesquelles il se trouve engagé. Nous avons tenté de faire cette preuve en démontrant que la glucine peut être isomorphiquement remplacée par une base protoxyde, notamment par la magnésie dans l'émeraude, par l'oxyde de zinc dans la phénacite.

I. Nous avons dit déjà quelles expériences nous avions instituées en vue d'opérer cette substitution dans l'émeraude. Mais par quels moyens reconnaîtrons-nous que nous avons atteint le but?

Ce n'est point par la recherche analytique de l'élément de substitution : pour ne parler que de la magnésie, nous en avons retrouvé environ 1 pour 100, soit 4 à 5^{mgr}, dans les cristaux préparés à cet effet. Or il est tout à fait im-

possible d'obtenir un lot d'un demi-gramme de cristaux exempts d'inclusions.

En second lieu, se prévaloir des particularités cristallographiques relevées sur les émeraudes préparées dans des milieux divers, pour conclure à une substitution d'élément, serait attribuer une valeur exagérée à des modifications de la structure purement extérieure.

Une modification de la structure intérieure, de la structure moléculaire des cristaux aurait, au contraire, relativement à leur composition, une plus haute signification. Or des modifications de cette nature peuvent être révélées par les variations de la biréfringence; une inégalité dans la biréfringence de deux éléments d'un cristal ne peut, en effet, avoir que deux causes : une différence d'orientation ou une différence de composition des deux éléments. Si l'orientation est la même ou si la différence constatée entre les biréfringences est supérieure à celle qui pourrait résulter d'une différence d'orientations, il faut conclure à une différence entre les compositions des deux éléments.

Nous avons tout d'abord cherché si des mesures directes accuseraient dans la biréfringence des émeraudes des différences nettement appréciables. Nous avons trouvé pour la biréfringence de l'émeraude pure et pour la biréfringence moyenne de l'émeraude supposée magnésienne le même nombre 0,0046. Mais cette dernière présentait des plages dont la biréfringence s'élevait jusqu'à 0,0050 environ; or la biréfringence de l'émeraude verte artificielle est également de 0,0050. La différence observée entre la biréfringence de l'émeraude pure et celle de quelques plages de l'émeraude préparée en bain magnésien est donc tout à fait comparable à la différence observée entre les biréfringences de l'émeraude pure et d'une émeraude renfermant certainement un élément de substitution [1].

---

[1] Ces mesures ont été faites avec l'appareil de M. Michel Lévy.

Nous avons soumis ce résultat au contrôle de la méthode de M. Wallerant et, du même coup, déterminé la part qui revient à la différence d'orientation des cristaux dans la variation de la biréfringence. Nous avons fait tailler parallèlement à leur axe, ensemble et accolés par leurs pans, une série de cristaux hyalins rangés dans l'ordre suivant : un cristal d'émeraude pure au milieu, entre un cristal d'émeraude ferrique et un cristal d'émeraude magnésienne ; à gauche du deuxième et à droite du troisième, un cristal d'émeraude chromifère ; à chacune des extrémités, enfin, un cristal de quartz. Nous avons vérifié, avec l'aide d'une lame sensible, que les couleurs de polarisation des deux plaques chromifères étaient identiques, identiques également les couleurs des deux plaques de quartz, et nous avons été ainsi assurés que toutes les plaques avaient rigoureusement la même épaisseur ; c'était l'épaisseur sous laquelle le quartz se colore en jaune paille.

Entre les nicols croisés les plaques se sont uniformément colorées ; à peine l'émeraude chromifère s'est-elle montrée plus biréfringente que les autres.

Entre les nicols parallèles et après superposition d'une lame de mica $\frac{1}{4}$ d'onde, nous avons observé sur les plaques, qui avaient pris exactement la même coloration orangé brun foncé des raies, bandes ou plages bleu indigo plus ou moins nombreuses :

Sur l'émeraude pure, ce sont des raies parallèles à la base du prisme, fines, peu nombreuses et qui s'étendent parfois sur toute la largeur de la plaque ;

Sur l'émeraude ferrifère ce sont des raies parallèles encore à la base du prisme, notablement plus épaisses, plus nombreuses aussi que celles de l'émeraude pure et qui s'étendent, en deux séries, de la ligne médiane partageant longitudinalement la plaque jusqu'à ses arêtes à droite et à gauche ;

Sur l'émeraude magnésienne ce sont, dirigées comme

les raies de l'émeraude pure, des bandes larges, nombreuses, régulièrement espacées. La plaque étant divisée en trois zones longitudinales d'égale largeur, les bandes traversent de part en part les deux zones latérales, s'arrêtant à la limite de la zone médiane, qui est souvent indiquée par une fissure;

Sur l'émeraude chromifère enfin, des plages irrégulières, très développées, couvrent souvent plus de la moitié de la superficie de la plaque : ces plages existent sur les parties hyalines du cristal, mais plus fréquemment sur les parties légèrement opalines. Sur quelques cristaux, on observe des bandes parallèles aux arêtes du prisme.

Si l'existence des plages bleues était due à une différence d'orientation des prismes élémentaires rencontrés par la section faite dans le cristal composé, ces plages s'observeraient aussi bien sur l'émeraude pure que sur l'émeraude verte.

Mais, au contraire, les plages bleues, très nombreuses et très larges sur une émeraude qui renferme certainement l'oxyde de chrome comme élément de substitution, disparaissent presque absolument sur l'émeraude pure ou pouvant renfermer seulement des traces de lithine. De plus les plages, déjà assez nombreuses et assez larges sur une émeraude qui renferme certainement de l'oxyde de fer, se multiplient et s'élargissent encore sur l'émeraude préparée dans un bain magnésien.

Il nous paraît donc légitime de conclure que les variations de la biréfringence dans un cristal de cette dernière, variations délicates à préciser, mais faciles à constater avec certitude, démontrent l'intervention de la magnésie comme élément constituant substitué en partie à la glucine dans la composition de l'émeraude.

La proportion pondérale de magnésie introduite dans l'émeraude est bien faible, il est vrai ; elle atteint pourtant en équivalents une valeur de même ordre que la pro-

portion maxima d'oxyde de chrome que nous ayons pu faire passer dans nos cristaux. Les deux substitutions sont restreintes dans les mêmes limites et si notre impuissance à étendre ces limites permet de contester au remplacement de la glucine par la magnésie le caractère d'une substitution isomorphique, elle doit conduire à la même négation en ce qui concerne le remplacement de l'alumine par l'oyde de chrome.

II. Enfin, nous avons tenté de substituer l'oxyde de zinc à la glucine dans la phénacite et la glucine à l'oxyde de zinc dans la willémite.

Dans une première série d'expériences, le vanadate de potasse et le vanadate de lithine, agissant sur un mélange de silice, de glucine et d'oxyde de zinc, nous ont donné exclusivement : le premier de la willémite, le second de la phénacite.

Le vanadate de soude, apte à minéraliser soit un silicate simple de glucine, soit de la willémite [1], nous a donné, aux dépens du même mélange, des cristaux offrant constamment la forme de prismes hexagonaux courts et dont la composition, déterminée sur des lots de densité homogène, répond également bien aux formules :

$$(a)\ 1,98\,SiO^2,\ 0,70\,Gl^2O^3,\ (Zn, Na)O,$$
$$(b)\ 2,44\,SiO^2,\ 0,89\,Gl^2O^3,\ (Zn, Na)O.$$

ou

	Gl'O. éq	ZnO. éq	NaO. éq
(a) $2SiO^2,\ 3,14(Gl', Zn, Na)O,$	2,12	0,76	0,26
(b) $2SiO^2,\ 3,10(Gl', Zn, Na)O,$	2,28	0,52	0,30 [2]

La première interprétation des analyses peut s'appuyer sur l'existence bien établie de composés du même ordre;

---

[1] Expériences inédites.

[2] $Gl = 6,9$ et $Gl^2O^3 = 37,8$; $Gl' = 4,6$ et $3Gl'O = 37,8$.

la seconde ne pourrait être justifiée que par l'existence d'un silicate mixte du type $2SiO^2, 3(Gl', Zn)O$.

Dans une seconde série d'expériences, empruntant à M. Gorgeu l'agent qui lui avait permis de préparer la willémite, nous avons chauffé avec un excès de sulfates de potasse et de soude, vers 1000°, un mélange de silice, de sulfate de glucine et de sulfate de zinc; nous avons ainsi obtenu un produit cristallisé en très fines aiguilles, pour la plupart groupées en globulites, renfermant à la fois de la glucine et de l'oxyde de zinc unis à une proportion très variable de silice.

La séparation des espèces, tentée à l'aide du tungstoborate de cadmium, a été très imparfaite et a exigé l'intervention des acides : mais ceux-ci, enlevant les composés riches en zinc, n'ont laissé pour l'analyse qu'un mélange de composés gluciniques et de composés pauvres en oxyde zincique; nous n'avons pu constater qu'une substitution très limitée et, en raison des risques d'inclusions, peu probante.

Note. — Si l'on soumet à l'action d'un mélange de sulfates alcalins fondu, la silice pure, elle donne seulement quelques cristallites.

Si l'on chauffe avec le sel minéralisateur un mélange de silice et de sulfate de glucine, la totalité de la silice se transforme en aiguilles fines, formant des groupements globulaires. Il suffit d'une très faible proportion de sulfate de glucine pour amener la cristallisation de la totalité de la silice, tandis que, du moins à la température de la fusion des sulfates alcalins, l'on n'arrive, même en forçant (jusqu'à $\frac{2}{5}$ éq.) la dose de sel de glucine, à faire passer dans les cristaux qu'une très faible proportion de base ($0^{éq},04\,Gl'O$).

Si, enfin, l'on minéralise un mélange de silice, de sulfate de glucine et de sulfate de zinc (ou de magnésie), la silice fixe une forte proportion de glucine en même temps que d'oxyde de zinc. Le traitement des cristaux par l'eau, l'acide

chlorhydrique, l'acide fluorhydrique faible, l'acide sulfurique chaud élimine les composés zinciques, la tridymite, la glucine cristallisée, et laisse un mélange d'espèces gluciniques toujours cristallisées en fines aiguilles groupées autour d'un centre, parmi lesquelles nous avons pu séparer, à l'aide du tungstoborate de cadmium, de la phénacite, un lot homogène ayant pour composition

$$2SiO^2, 3Gl'O,$$

et des produits notablement moins riches en glucine que ce dernier silicate ou, au contraire, plus riches que la phénacite. D'où ressortirait l'existence de silicates de glucine de composition très variée. M. Sainte-Claire Deville et Caron avaient déjà réussi à préparer le silicate $5SiO^2, 6Gl'O$.

SUR L'ANALYSE DE LA LUMIÈRE DIFFUSÉE PAR LE CIEL;

PAR M. A. CROVA

L'étude de la composition de la lumière bleue diffusée par le ciel a été l'objet de travaux nombreux et importants de de Saussure, Arago, de Humboldt, Babinet, Forbes, Clausius, Lommel; la théorie de la coloration bleue de cette lumière attribuée successivement à des phénomènes d'interférence par les lames minces, puis de diffraction [1]. s'explique par les phénomènes de la diffraction de la lumière blanche du Soleil par les corpuscules (poussières et globules d'eau) en suspension dans l'atmosphère; sa composition, son intensité et son degré de polarisation, ainsi que l'intensité calorifique des radiations solaires reçues à la surface du sol, sont donc intimement liées

[1] La bibliographie de ces travaux se trouve dans le tome IV, 2e Partie, des *Œuvres* de Verdet, p. 815.

avec le degré de transparence de l'atmosphère et la proportion de vapeur d'eau qu'elle contient.

La théorie de Babinet, d'après laquelle, dans un milieu parsemé d'obstacles infiniment petits, les ondes les plus courtes cessent de se reconstituer et sont les premières diffractées dans tous les sens en présence d'obstacles qui n'ont rien de spécifique, la théorie dynamique de Stokes et celle de lord Rayleigh (1) permettent de se rendre un compte exact de la nature de la lumière ainsi diffusée, et d'en calculer la composition en fonction des longueurs d'onde et du nombre et des dimensions des corpuscules qui altèrent la transparence de l'atmosphère.

Nous rappellerons ici les principaux résultats de cette théorie.

Quand la différence de marche due aux dimensions des corpuscules est très petite par rapport à la longueur d'onde, aucun effet n'est produit. Lorsque cette différence de marche augmente jusqu'à devenir du même ordre que les longueurs d'onde, ce sont les plus courtes longueurs d'onde qui sont les premières diffractées dans tous les sens : il en résulte une diffusion violette ou bleue, tandis que le rouge est transmis sans altération.

Si ces retards sont de plus en plus grands et dépassent les plus grandes longueurs d'onde, toutes les lumières sont indistinctement diffusées et donnent une lumière blanche uniforme, tandis que la lumière transmise devient de plus en plus grise.

Dans le cas de la coloration bleue de la lumière diffusée, on peut calculer sa composition en se basant sur la loi de l'intensité résultante inversement proportionnelle à la quatrième puissance de la longueur d'onde ; mais, comme

(1) Stokes, *Théorie dynamique de la diffraction* (*Cambr. Trans.*, section IV, p. 1). — J. W. Strutt (Lord Rayleigh), *Phil. Mag.*, 4e série, t. XLI, p. 107; 1871. (On trouve une analyse de ces travaux dans le *Traité d'Optique* de M. Mascart, t. I, p. 339.)

chaque particule diffracte non seulement la lumière blanche du Soleil, mais celle qui a été déjà diffractée et qui a une teinte bleue, l'intensité du bleu se trouve encore augmentée, tandis que la lumière transmise prend une teinte de plus en plus rougeâtre; enfin, si celle-ci est encore diffractée par des particules plus grandes, il en résulte une altération du bleu qu'il est facile de calculer; la teinte de la lumière bleue du ciel devient donc de plus en plus blanche quand il devient plus lumineux; elle atteint sa plus grande pureté au zénith, et son ton vire au violet noir à de grandes altitudes.

Quelques-uns de ces derniers résultats avaient été obtenus expérimentalement par de Saussure et par de Humboldt; ils avaient trouvé que la lumière du ciel contient à diverses hauteurs au-dessus de l'horizon une proportion de lumière bleue, représentée en centièmes par les nombres suivants :

	Hauteurs.					
	1°.	10°.	20°.	30°.	40°.	60°.
De Saussure....	4,0	9,0	13,0	15,5	17,5	20,0
De Humboldt...	3,0	6,0	10,0	16,5	18,0	22,0

De Saussure avait trouvé les valeurs suivantes de l'intensité de la coloration bleue de la lumière zénithale :

	Pour 100.
A Gempf.....	22,5
Au col du Géant.....	31,0
Au sommet du mont Blanc.....	39,0

Il résulte de ce qui précède que la teinte bleue du ciel varie, pour un même lieu, avec la hauteur angulaire du point considéré au-dessus de l'horizon, et qu'elle atteint son maximum au zénith; que, d'une journée à l'autre, elle variera avec les dimensions et la proportion des corpuscules en suspension dans l'atmosphère; qu'elle doit être plus pâle dans les régions maritimes et plus bleue

dans les pays continentaux ; qu'elle prend une teinte d'un bleu de plus en plus pâle de l'équateur aux pôles ; enfin, qu'elle vire au bleu violacé de plus en plus noir quand on s'élève dans l'atmosphère.

L'étude de la coloration bleue du ciel permet donc de se rendre compte de la limpidité plus ou moins grande de l'atmosphère, et se relie directement à celle de la polarisation atmosphérique et de la radiation solaire.

MÉTHODE D'OBSERVATION (1).

La méthode la plus anciennement adoptée, celle de de Saussure, consistait à identifier la lumière bleue du ciel avec celle qui s'en rapprochait le plus dans une échelle de 53 teintes, variant du blanc au noir, en passant par toutes les nuances qui résultent de l'addition au blanc et au noir de quantités de bleu variant en progression arithmétique. Une méthode tout à fait analogue fut employée par Parrot : elle consistait à identifier la teinte du ciel avec celle d'un disque blanc ou noir soumis à un mouvement rapide de rotation, sur lequel on disposait un nombre variable de secteurs bleus dont chacun était une partie aliquote du cercle.

Le cyanopolarimètre d'Arago et le cyanomètre de Bernard donnent des résultats plus scientifiques et plus comparables ; on sait que, dans ces appareils, on identifie la lumière d'un point du ciel à celle d'une lame de quartz d'épaisseur convenable, placée entre deux nicols et dont la teinte, d'un bleu cyanique, peut être plus ou moins saturée par la rotation de la section principale de la lame en question. M. Wild (2) s'est servi d'un appareil basé

---

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, t. CIX, p. 493.

(2) Wild, *Photometrische Bestimmung des diffusen Himmellichtes* [*Bull. de l'Acad. impériale des Sciences de St-Pétersbourg*, t. XXI,

sur le même principe, mais beaucoup plus compliqué, qui donne l'intensité photométrique totale de la lumière diffusée par le ciel, son degré de polarisation, l'intensité de la lumière bleue et son degré de saturation ; cet instrument, qu'il désigne sous le nom d'*uranophotomètre,* lui a servi à d'importantes recherches qu'il a faites à Saint-Pétersbourg.

Je me suis servi, dans mes recherches, de la méthode d'analyse spectrophotométrique, qui permet de comparer, dans toute l'étendue du spectre visible, l'intensité d'une lumière simple, caractérisée par sa longueur d'onde avec celle d'une lumière de même réfrangibilité, prise dans le spectre d'une source lumineuse d'intensité constante, choisie comme terme de comparaison.

Cette méthode, qui est celle du photomètre analyseur de Govi, a été employée par plusieurs physiciens, notamment par M. Vogel ([1]), pour l'analyse de la lumière des étoiles, du Soleil et de la Lune; dans les séries d'observations de M. Vogel se trouve aussi une détermination analytique de la lumière du ciel bleu et du ciel couvert.

J'ai adopté cette méthode par la raison suivante, qui résulte d'observations préalables faites au spectrophotomètre : c'est que la lumière bleue du ciel donne, abstraction faite des raies solaires et des bandes telluriques, un spectre continu, dont l'intensité en chaque point est une fonction continue de la longueur d'onde ; il en est de même pour la lumière directe du Soleil, mais la fonction est différente ; le rapport de ces deux fonctions donnera donc une évaluation précise de la composition de la lumière bleue du ciel par rapport à celle du Soleil, modifiée dans

---

p. 312 à 350 (mars 1876), et t. XXIII, p. 290 à 304 (février 1877)]. On trouvera dans ces Mémoires une bibliographie des travaux faits sur le même sujet.

([1]) Vogel, *Resultate spectrophotometrischer Untersuchungen* (*Berliner Monatsberichte,* p. 801 à 811; 1880).

sa teinte par sa transmission à travers notre atmosphère.

Mais cette modification même, qui fait varier la teinte de la lumière solaire avec la hauteur du Soleil au-dessus de l'horizon et avec la proportion d'eau à l'état de vapeur transparente, des globules en suspension et des poussières atmosphériques ou cosmiques qu'il peut contenir, donne au terme de comparaison lui-même une variabilité dont on peut se rendre compte en comparant la teinte rouge du Soleil à son lever et surtout à son coucher, avec sa teinte blanche en apparence à midi, et qui paraît virer au bleuâtre à de très grandes altitudes.

J'ai donc comparé la lumière bleue du ciel, dans ses diverses longueurs d'onde, avec celle d'une source artificielle de teinte constante; je ne me suis pas servi de la lumière d'une lampe à pétrole, comme l'ont fait divers observateurs, parce que la teinte de cette lumière est sujette à varier avec la composition chimique du pétrole qui est constitué par un mélange d'hydrocarbures de condensation variable, et aussi avec la nature du bec dans lequel on le brûle, et même avec la forme et la longueur de la cheminée de verre. La flamme de l'étalon Carcel, que l'on peut toujours rendre comparable à elle-même, m'a paru réaliser bien mieux les conditions cherchées; c'est aussi celle que j'ai adoptée comme terme de comparaison.

Mais, dans des recherches de ce genre, où l'on ne détermine pas des intensités absolues, mais bien des rapports d'intensité, l'invariabilité d'éclairement de la lampe ne doit plus être recherchée; la constance de la teinte suffit; or, dans des recherches antérieures ([1]), j'ai constaté, par des déterminations nombreuses faites au spectrophotomètre, que, dans des limites assez étendues, la teinte de la lumière

---

([1]) *Étude des radiations émises par les corps incandescents, etc.* (*Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. XIX, p. 167; 1880).

de la lampe Carcel est indépendante de son intensité absolue, et par suite de la consommation d'huile par heure, pourvu que celle-ci ne diffère pas trop considérablement de la consommation normale de 42^{gr} à l'heure, d'huile de colza épurée, ce qui est facile à obtenir en réglant convenablement la hauteur de la flamme, sans qu'il soit nécessaire de faire usage de la balance photométrique.

J'ai fait usage de mon spectrophotomètre ([1]) modifié en vue de ces déterminations; il a été monté de manière à recevoir sur une moitié de sa fente la lumière émise par un point du ciel dont la hauteur et l'azimut sont donnés par l'instrument lui-même, sans que, dans ses mouvements d'orientation, son axe cesse d'être dirigé vers le même point de la flamme d'une lampe Carcel prise comme terme de comparaison.

Pour arriver à ce résultat, l'instrument a été monté sur deux colliers en bronze dans lesquels il peut tourner, son axe restant horizontal; le cercle qui porte les deux nicols est disposé devant la fente, et la flamme de la lampe est dans le prolongement de l'axe de l'instrument; le prisme à double réflexion totale recouvre la moitié de la fente, et la normale à sa face d'incidence, représentée dans l'instrument par une alidade à pinnules, est la ligne de visée située dans un plan vertical parallèle à celui du cercle de Nicol; la rotation de l'instrument dans son collier déplace donc la ligne de visée dans un plan vertical; un index fixe mesure le déplacement du cercle du Nicol qui donne en même temps la hauteur du point visé; son azimut est déterminé par une alidade fixée à la colonne qui porte l'instrument, mobile sur un cercle azimutal muni de vis calantes et d'un niveau.

La composition de la lumière bleue du ciel devait être

([1]) *Description d'un spectrophotomètre* (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXIX, p. 556; 1883, et 5e série, t. XIX, p. 167; 1880).

déterminée à diverses hauteurs, dans des azimuts différents; mais, pour les premières études, je me suis borné à observer la lumière zénithale; l'instrument est alors fixé solidement sur une table, la ligne de visée dirigée vers le zénith; l'observation se fait dans une chambre noire dont le plafond est percé d'une petite ouverture sur le vertical de la ligne de visée.

La masse atmosphérique suivant la verticale étant sensiblement constante, les résultats sont comparables entre eux; ils sont sensiblement indépendants de la distance zénithale du Soleil, qui influe légèrement sur l'intensité absolue, mais non sur la composition spectrale de la lumière émise.

Si, au moyen d'un écran très étroit tenu à distance, on masque le disque solaire, l'éclat du ciel dans la partie contiguë au Soleil est, par un ciel pur, extrêmement faible et à peine différent de celui des parties plus éloignées; par un ciel voilé, au contraire, une diffusion blanche assez éclatante environne le Soleil à une distance assez grande, et influe sur la teinte de la lumière du ciel; dans ces conditions, les résultats de l'observation sont très variables et ne sont pas comparables entre eux.

L'appareil étant convenablement réglé, on observe deux spectres juxtaposés séparés par une ligne noire très fine; celui de la lampe est très intense dans le rouge, mais très pâle dans le bleu; celui de la lumière du ciel, au contraire, a une grande intensité relative dans le violet, tandis que le rouge y est moins intense que dans celui du carcel. En déplaçant la lunette sur son arc divisé, et ajustant la fente oculaire, on obtient, dans les différentes régions du spectre, deux rectangles colorés de lumière sensiblement homogène, amenés au contact, et l'on peut obtenir l'égalité d'intensité en tournant convenablement l'alidade du nicol qui affaiblit la lumière de la carcel de manière à la rendre égale en chaque point du spectre à celle du ciel.

L'appareil a été préalablement gradué en longueur d'onde; on amène successivement l'alidade de la lunette aux divisions

0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°,

du cercle gradué; la fente oculaire reçoit alors les longueurs d'onde

669	607	565	533	506	486	469.

Le spectre de la lumière du ciel étant beaucoup plus intense dans l'extrémité violette que celui de la lampe, on amène la lunette dans cette région, et les deux nicols étant parallèles, c'est-à-dire l'alidade au zéro, on affaiblit graduellement la lumière du ciel en actionnant une vis qui rétrécit une fente placée à poste fixe devant la face d'incidence du prisme biréflecteur, de manière à rendre la lumière du ciel un peu plus faible que celle de la lampe dans cette région; une simple rotation du nicol permettra donc d'établir l'égalité d'intensité successivement dans toutes les régions du spectre.

Afin d'éliminer l'influence d'une erreur possible du zéro, on fait deux observations dans chaque région du spectre en tournant l'alidade de part et d'autre du zéro, de manière à obtenir l'égalité dans les deux cas; soient α et β les deux angles obtenus : la rotation est égale à $\frac{\alpha+\beta}{2}$, et comme vérification $\frac{\alpha-\beta}{2}$ = const. = l'erreur du zéro.

L'intensité relative $\cos^2\frac{\alpha+\beta}{2}$ est l'intensité $\frac{\text{ciel}}{\text{lampe}}$ dont la valeur dépend :

1° De l'intensité de la lumière de la lampe qui est constante pendant la durée d'une observation, mais varie d'une observation à l'autre;

2° De la grandeur de la fente d'admission de la lumière bleue du ciel sur le prisme réflecteur.

Les deux nicols étant placés en avant du prisme réflecteur qui recouvre la moitié de la fente, la position du plan de polarisation de la lumière du ciel n'influe en rien sur la détermination.

Les courbes qui représentent les diverses séries d'observations ne seraient donc pas comparables entre elles ; pour obtenir ce résultat, nous les rapporterons toutes à une ordonnée commune prise dans la région du spectre dont le pouvoir éclairant est maximum.

J'ai adopté pour la valeur de la longueur d'onde correspondant $\lambda = 565$ qui correspond au pouvoir éclairant maximum de la lumière solaire (¹) ; ce choix présente aussi l'avantage d'intéresser une région du spectre solaire sensiblement dépourvue de raies fortes.

Soient Δ l'angle de rotation du nicol pour chaque longueur d'onde ; Δ_1 cet angle pour $\lambda = 565$; si nous faisons l'ordonnée commune correspondant à l'abscisse 565 égale à 100, l'ordonnée correspondant à une longueur d'onde déterminée sera $100 \frac{\cos^2 \Delta}{\cos^2 \Delta_1}$.

Voici, comme exemple, la détermination du 1er septembre à 10 heures :

Divisions.	λ.	α.	β.	$\Delta = \frac{\beta + \alpha}{2}$.	$100 \frac{\cos^2 \Delta}{\cos^2 \Delta_1}$.	$\frac{\beta - \alpha}{2}$.
0		0	0	0		
0.....	669	—12	+26	7,0	22,17	19
5.....	607	— 9,5	+28,5	9,5	40,67	19
10.....	565	— 4	+34	15,0	100,00	19
15.....	533	+ 2	+40	21,0	191,70	19
20.....	506	+ 8	+46	27,0	307,70	19
25.....	486	+19	+57	38,0	565,80	19
30.....	469	+28	+66	47,0	798,50	19

Dans cette série, le nicol polariseur n'avait pas été réglé

(¹) CROVA et LAGARDE, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCIII, p. 959 ; et *Journal de Physique*, 2e série, t. I, p. 162.

au zéro; l'erreur du zéro était $+19^{\circ}$, mais les résultats calculés en sont indépendants.

Il est bon, une fois la série terminée, de vérifier l'observation qui a servi de point de départ; pour plus de certitude, j'ai opéré, suivant un ordre alterné, dans l'ordre suivant des divisions du cercle : 30-5-25-10-25-15, afin de parer aux faibles variations possibles d'intensité de la lampe. Une observation comprenant une série complète exige moins de dix minutes.

J'ai tracé les courbes dont les abscisses représentent les longueurs d'onde, et les ordonnées les rapports $100 \frac{\cos^2 \Delta}{\cos^2 \Delta_1}$, c'est-à-dire le rapport des intensités lumineuses pour la même longueur d'onde de la lumière zénithale à celle de la lampe.

Ces courbes ont l'apparence d'hyperboles; elles s'arrêtent à un certain point de l'axe de λ, puisque l'intensité de la lumière du ciel dans les grandes longueurs d'onde tend plus rapidement vers zéro que celle de la lumière de la lampe, et que celle-ci devient nulle, pour une certaine valeur limite de λ; elles ont une asymptote parallèle à l'axe des intensités relatives à une distance de l'origine déterminée par les plus faibles valeurs de λ constituant la limite extrême du spectre de la lampe, limite qui n'est pas exactement connue, mais qui a une valeur déterminée, celle des longueurs d'onde qui commenceraient à prendre naissance à la température de la flamme de la lampe ([1]).

Dans un travail fait en collaboration avec M. Houdaille, nous avons donné les résultats des observations que nous avons faites au sommet du mont Ventoux; l'examen des 56 courbes que nous avons tracées d'après nos observations, faites dans des circonstances cependant plus favo-

---

([1]) *Voir* à ce sujet *Étude des radiations émises par les corps incandescents* (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XIX, p. 472).

rables qu'au niveau de la mer, nous a montré que ces courbes, assez régulières vers la partie moyenne du spectre, deviennent un peu douteuses vers leurs extrémités : vers le rouge extrême, l'intensité de la lumière du ciel est tellement faible par rapport à celle de la lampe, que les déterminations photométriques deviennent très difficiles et fatigantes pour l'œil; il en est de même vers l'extrémité violette; mais ici c'est au contraire la lumière de la lampe qui est extrêmement faible par rapport à celle du ciel; de plus, le prisme à vision directe exerce sur les radiations violettes une absorption très énergique qui rend les mesures exactes illusoires dans cette région.

Pour ces raisons, il est bon de limiter les observations à l'intervalle où elles sont possibles avec quelque précision, c'est-à-dire entre les longueurs d'onde 530 et 600. Sans doute, la courbe complète permet, pour de premières études, de se rendre mieux compte de son allure, mais, après cet examen préliminaire, nous avons trouvé commode et suffisamment précis de nous borner à relever sur les courbes trois intensités : l'une dans la longueur d'onde 565 que nous faisons égale à 100, les autres dans les régions 530 et 600.

Comme terme de comparaison, traçons la courbe des rapports de l'intensité de la lumière solaire par rapport à la carcel, en fonction de la longueur d'onde.

Dans un travail antérieur, j'ai déterminé ces rapports [1]; ils sont la moyenne de séries concordantes d'observations faites à midi pendant plusieurs journées. En regard des intensités mesurées pour les longueurs d'onde adoptées, nous donnons les intensités relevées sur la courbe, correspondant aux longueurs d'onde adoptées pour les comparaisons cyanométriques, pour lesquelles l'ordonnée

---

[1] *Étude spectrométrique de quelques sources lumineuses* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXII, p. 322).

correspondant à $\lambda = 565$ a été faite $= 100$ et les résultats du repérage des ordonnées de deux courbes du 3 septembre 1888 déterminées au sommet du mont Ventoux par M. Houdaille et moi :

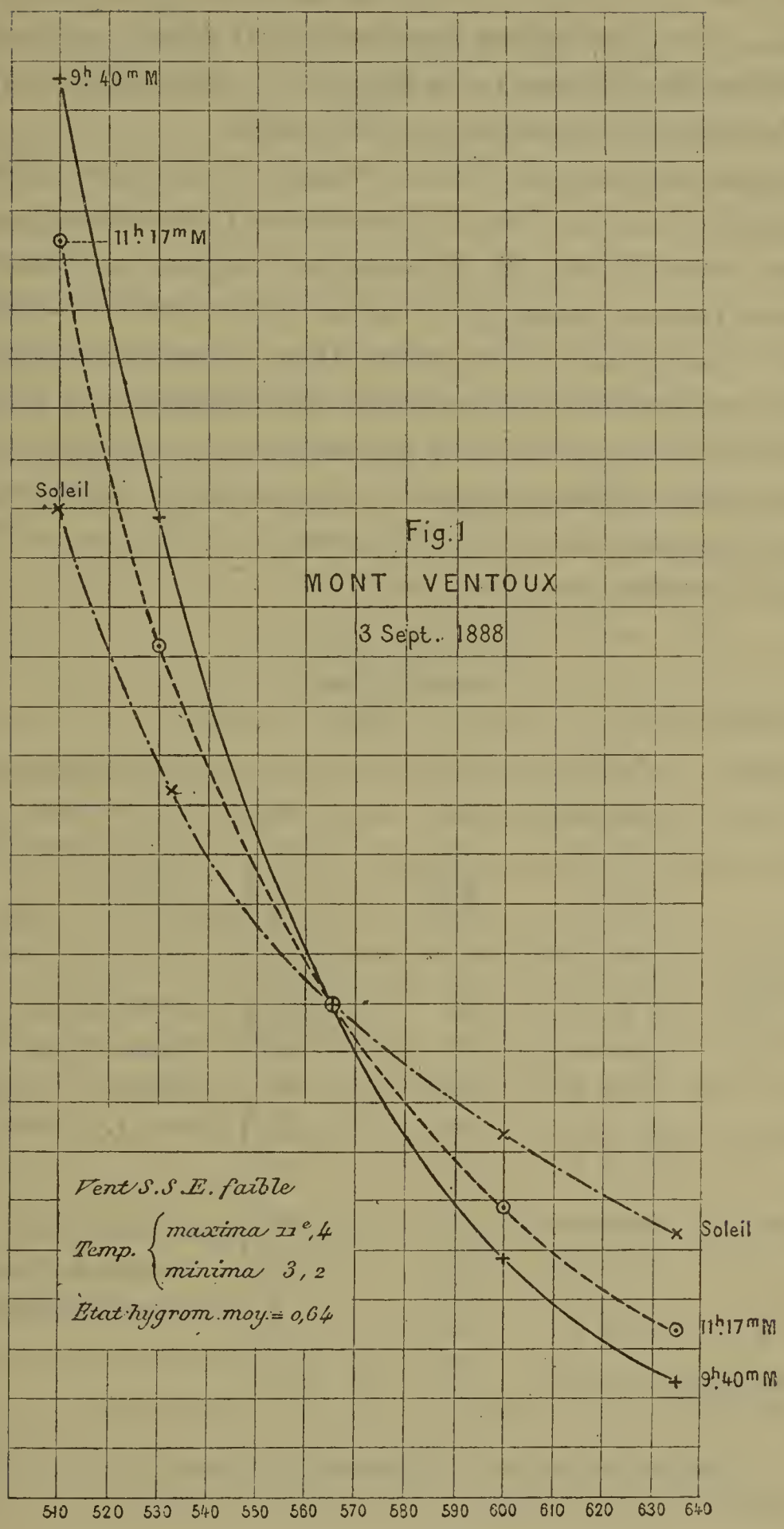
Longueurs d'onde.....	676	605	560	523	486	469
Intensités $\frac{\text{Soleil}}{\text{carcel}}$.....	1,000	1,835	2,598	4,049	6,761	17,024
Longueurs d'onde.....	635	600	565	530	510	
Intensités $\frac{\text{Soleil}}{\text{carcel}}$.....	53	74	100	151	193	
3 sept. $9^h 40^m$ $\frac{\text{ciel}}{\text{carcel}}$..	24	49	100	198	292	
3 sept. $11^h 17^m$ $\frac{\text{ciel}}{\text{carcel}}$..	33	58	100	172	254	

La *fig.* 1 représente les trois courbes tracées d'après les données du tableau précédent.

On voit combien l'ordonnée, correspondant à 565 étant constante et $= 100$ pour les trois courbes, celle de la lumière zénithale est, à $9^h 40^m$, plus riche en radiation de courtes longueurs d'onde et moins abondante en radiation de grandes longueurs d'onde que celle du Soleil ; à $11^h 17^m$, cette même lumière s'est rapprochée par sa teinte de celle du Soleil ; la courbe, en s'inclinant dans cet intervalle, accuse une lumière plus lavée de blanc ; en traçant un certain nombre de courbes pour une même journée, on les voit s'incliner de plus en plus jusque vers 1^h de l'après-midi ; entre midi et 3^h, la teinte bleue est le plus pâle ; enfin de 3^h au soir la courbe se relève, mais sans atteindre aux heures homologues de l'après-midi les positions qu'elle occupait aux heures correspondantes de la matinée ; telle est la marche générale des observations.

La discussion de ces courbes est très laborieuse et très difficile, car les courbes d'une même journée ne se séparent pas toujours aussi nettement que celles qui sont représentées sur la *fig.* 1. Souvent elles se coupent et affectent

Fig. 1.


9h 40m M
11h 17m M
Soleil
Fig. 1
MONT VENTOUX
3 Sept. 1888
Vent S.S.E. faible
Temp. maxima 11°,4
minima 3,2
État hygrom. moy. = 0,64
Soleil
11h 17m M
9h 40m M
510 520 530 540 550 560 570 580 590 600 610 620 630 640

une allure irrégulière. On comprend facilement combien les plus faibles traces de vapeur d'eau au point de saturation et les plus légères fumées doivent affluer sur la teinte du ciel, en ajoutant de la lumière blanche diffusée à celle qu'envoie l'atmosphère par diffraction.

Nous ne pouvons dans ce travail donner les Tableaux détaillés des 56 séries d'observations cyanométriques que nous avons faites, M. Houdaille et moi, au sommet du mont Ventoux, ainsi que les observations météorologiques, actinométriques et de polarisation correspondantes, ni leur représentation graphique. Pour donner une idée générale de la marche des phénomènes, je me bornerai à donner un Tableau résumé des observations faites pendant trois journées du mois d'août pour les 3 longueurs d'onde équidistantes, 600, 565, 530 (¹).

Dates.	Heures.	Intensités relatives. $\lambda = 600$	565	530	
	h m				
3 août.	7.25 m.	54	100	290	Vent violent du Nord-Est le matin; modéré du Nord dans la journée. T max. 7°,6; min. 0°,0.
»	10.20 m.	62	»	168	
»	10.30 m.	50	»	198	
»	12.10 s.	57	»	186	
»	3.22 s.	56	»	214	
23 août.	8.27 m.	64	»	182	Ciel légèrement voilé le matin; après-midi très pur. Très calme. T max. 13°,8; min. 3°,4.
»	8.57 m.	50	»	178	
»	9.58 m.	70	»	138	
»	2.13 s.	58	»	186	
»	3. 0 s.	60	»	233	
»	4. 0 s.	58	»	176	
24 août.	7.50 m.	52	»	194	Ciel très pur. Vent violent de Sud-Est. T max. 12°,4; min. 7°,6.
»	9.27 m.	62	»	208	
»	11. 2 m.	48	»	196	
»	1.31 s.	62	»	196	
Moyenne Ventoux..		57	100	200	

(¹) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, t. CIX, p. 493.

Le choix de ces trois longueurs d'onde est déterminé par les considérations suivantes :

L'erreur relative de détermination photométrique est d'autant plus grande que les intensités sont plus différentes l'une de l'autre; en dressant les courbes d'intensités relatives pour chaque longueur d'onde prise isolément, aux diverses heures de la journée, je les ai en effet trouvées d'autant plus irrégulières que la longueur d'onde correspondante est plus voisine des extrémités du spectre, ou plus éloignée de celle qui correspond à l'ordonnée commune = 100 correspondant à $\lambda = 565$; j'ai donc été conduit à adopter comme termes de comparaison fixes les longueurs d'onde pour lesquelles le rapport d'intensités varie dans le voisinage de 2 et de 0,5 : les radiations 530 et 600 répondent assez bien à ces deux conditions et se prêtent à des déterminations plus exactes que celles pour lesquelles ce rapport est plus grand ou plus faible; j'ai constaté aussi que les résultats relatifs aux longueurs d'onde supérieures ou inférieures donnent des nombres qui varient dans le même sens, avec des valeurs naturellement supérieures ou inférieures à 2 ou 0,5, mais aussi avec des discordances plus grandes.

Afin de nous rendre compte de la signification générale de l'ensemble des observations, je me bornerai dans le but d'éviter toute complication, comme dans le Tableau précédent, à donner les résultats relatifs aux trois longueurs d'onde équidistantes 600, 565 et 530 pour la totalité des observations :

La première 600 correspond au commencement du rouge vers l'orangé;

La deuxième 565 à une teinte d'un jaune verdâtre, entre les raies D et E;

La troisième 530 à un vert bleuâtre très voisin de la raie E.

Afin de réduire l'influence des causes perturbatrices,

j'ai pris la moyenne de toutes les observations faites pendant les journées différentes, aux diverses heures de la journée ; ainsi la première colonne comprend toutes les observations faites entre 7^h et 8^h du matin, et ainsi de suite.

	7^h 8^h	9^h	10^h	11^h	12^h	1^h	2^h	3^h	4^h	5^h (Soleil
Nombre d'observ.	3 5	8	7	5	6	4	4	5	4	
I ($\lambda = 530$).	225 208	187	192	188	182	177	177	195	188	151
I' ($\lambda = 600$).	55 54	59	56	54	62	61	66	56	61	74

Ces résultats sont représentés graphiquement *fig.* 2.

On voit que dans la longueur d'onde 530, l'intensité relative diminue rapidement à partir du matin, et atteint son minimum entre 12^h et 2^h de l'après-midi, puis augmente, en restant toutefois inférieure aux valeurs qu'elle avait atteintes dans la matinée; l'inverse a lieu, quoique avec moins de netteté, dans la longueur d'onde 600. Les courbes relatives aux longueurs d'onde 510 et 635 accusent des variations nécessairement plus grandes, mais toujours dans le même sens.

Ces résultats s'expliquent facilement, si l'on considère que la quantité de lumière blanche diffusée qui se superpose à la lumière bleue diffractée est la moindre possible dans la matinée; c'est alors que la teinte bleue du ciel est la plus profonde; mais les mêmes causes qui diminuent l'intensité calorifique de la radiation solaire et la polarisation de la lumière du ciel agissent aussi pour altérer la couleur bleue du ciel et la rapprocher de plus en plus de la teinte de la lumière solaire, c'est-à-dire du blanc; on aurait pu s'attendre à voir le minimum de teinte bleue coïncider avec la dépression à midi de la radiation solaire, mais l'on voit que le minimum pour 532 et le maximum pour 600 se produisent entre midi et 3^h, c'est-à-dire à l'époque de la journée où la température est le plus élevée; on pourrait peut-être expliquer ces différences de la manière suivante :

Fig. 2.

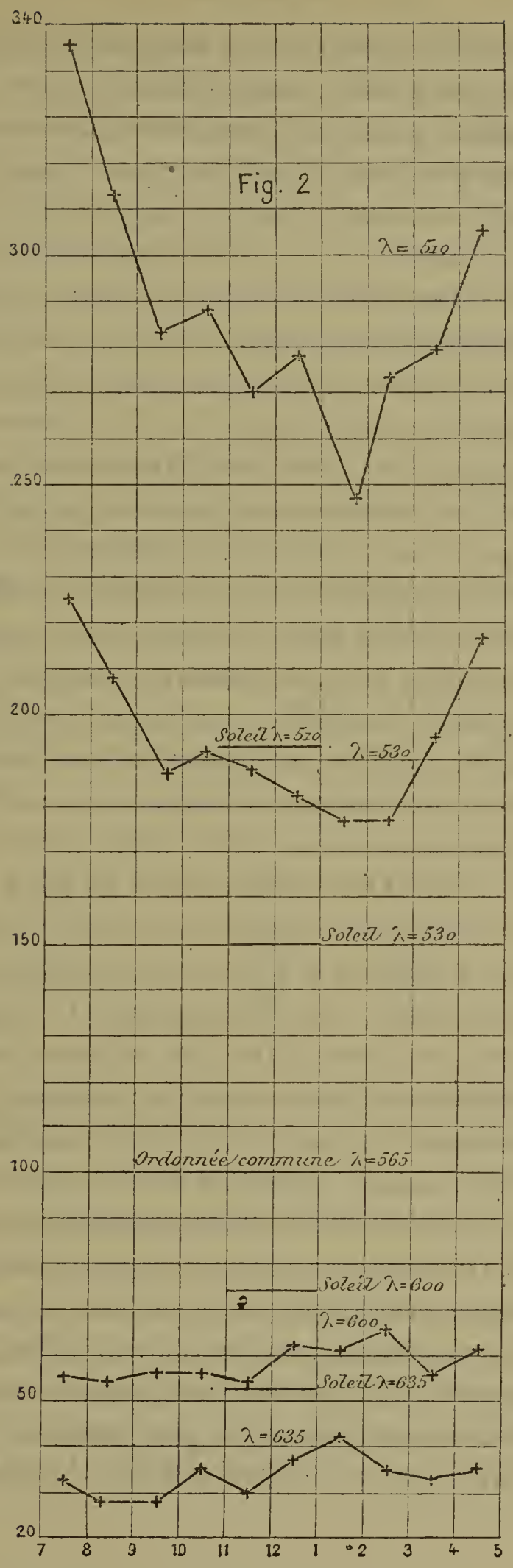


Fig. 2
λ = 510
Soleil λ = 510
λ = 530
Soleil λ = 530
Ordonnée commune λ = 565
Soleil λ = 600
λ = 600
Soleil λ = 635
λ = 635
340
300
250
200
150
100
50
20
7
8
9
10
11
12
1
2
3
4
5

On sait que la transparence optique de l'atmosphère est d'autant plus grande, toutes choses égales d'ailleurs, que les couches atmosphériques sont dans un état plus voisin de leur position d'équilibre, pour laquelle la température serait constante dans un même plan horizontal, et irait en croissant avec la hauteur; or, c'est le matin que l'atmosphère se rapproche le plus de cette condition théorique, du moins dans ses couches inférieures; c'est aussi à cette époque de la journée que sa transparence est la plus grande et la couleur bleue du ciel la plus intense; pendant le jour, l'atmosphère se charge d'une masse croissante de vapeur d'eau, sa transparence diminue par suite de condensations partielles, quoique très faibles, dues au contact de courants de température et d'humidité variables; cette diminution se ralentit dans la soirée par suite du refroidissement du sol et de la tendance des couches atmosphériques à un état d'équilibre analogue à celui du matin; mais, au milieu de la journée, la dépression calorifique de midi accuse un minimum de transparence calorifique; en réalité, le minimum de coloration bleue serait retardé au moment de la plus haute température du sol, car alors les courants de convection dus aux masses d'air échauffé qui s'élèvent du sol altèrent la transparence optique de l'atmosphère en détruisant son homogénéité. On remarque un effet analogue aux heures les plus chaudes des journées d'été; les ondulations des masses d'air chaud qui s'élèvent du sol impriment aux images des objets éloignés un tremblotement bien connu, analogue à celui que l'on observe en regardant au-dessus d'un fourneau allumé. Cette altération de la transparence optique, due à des effets de réfraction, diminuerait la teinte bleue du ciel en dirigeant suivant la verticale, c'est-à-dire dans la direction du zénith, une partie de la lumière qui provient de régions du ciel dont la teinte est d'un bleu plus pâle, et l'on sait que c'est au zénith que la coloration bleue du ciel est le plus

intense. Cette même action agirait, au contraire, beaucoup moins sur l'intensité calorifique, qui serait plus directement influencée par la cause qui produit la dépression de midi, tandis que la coloration bleue le serait aussi par cette même action et par celle qui provient de la température du sol et de l'air.

Le sens général du phénomène étant aussi constaté, j'ai encore simplifié sa représentation numérique et graphique, en calculant les valeurs moyennes pour les trois radiations 530, 565 et 600 :

1° Pour la matinée (de 7^h à 12^h);

2° Pour l'époque du minimum (de 12^h à 3^h);

3° Pour l'après-midi (de 3^h à 5^h).

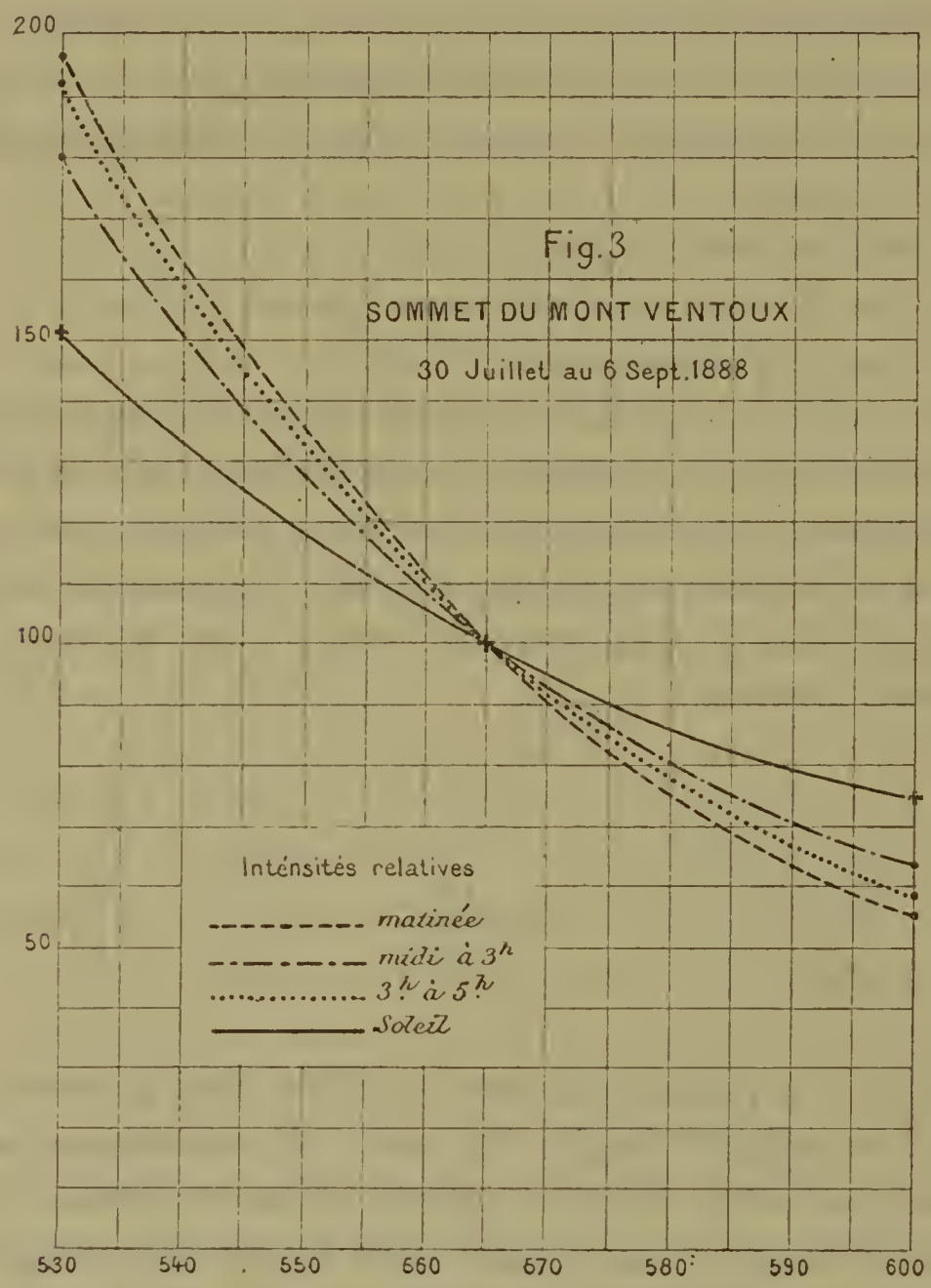
Pour cela, j'ai totalisé les observations correspondant à chacune de ces trois périodes principales, et divisé par le nombre total d'observations de chaque période. J'ai ainsi obtenu le Tableau numérique suivant, qui totalise les observations des cinquante-quatre séries pour les trois radiations ci-dessus :

λ.	530.	565.	600.
De 7^h à 12^h.....	196	100	44
De 12^h à 3^h.....	180	100	63
De 3^h à 5^h.....	192	100	48
Soleil.....	151	100	74

La *fig.* 3 représente les trois courbes ainsi obtenues, en regard de celle du Soleil. On voit très nettement que la courbe du matin est plus relevée dans les faibles longueurs d'onde et plus abaissée dans les grandes longueurs d'onde que celle du soir ; celle de midi à 3^h est plus abaissée encore; enfin, celle du Soleil, correspondant à la lumière blanche, est encore plus déprimée. La marche générale apparaît avec toute sa netteté, dégagée des perturbations accidentelles qui peuvent troubler chaque série prise isolément.

Il aurait été très important de faire des déterminations photométriques conjuguées au sommet du Ventoux et à Bedoin, ou même à Montpellier, afin de constater la différence de composition de la lumière zénithale à diverses

Fig. 3.



altitudes à une même époque de l'année, et surtout pendant la même journée; mais les difficultés de tout ordre qui rendaient notre travail déjà très pénible, en nous bornant aux observations que nous avons faites, rendaient impossible un ensemble aussi varié de déterminations;

cependant, nous avons fait à Montpellier, pendant les mois de novembre et de décembre 1888, un certain nombre d'observations dont la comparaison avec celles que nous avons faites au sommet du mont Ventoux, peut néanmoins présenter quelque intérêt; en voici le résumé :

Dates.	Heures.	Intensités relatives. $\lambda = 600$.	565.	530.
20 novembre.	h m 2.30,5	70	100	198
»	4.20	44	»	208
21 novembre.	3.0	66	»	162
»	3.25	56	»	152
»	3.35	76	»	160
10 décembre.	1.40	78	»	150
»	2.15	64	»	141
Moyennes.....		65	100	167

Si, d'autre part, nous prenons la moyenne générale de toutes les observations faites au sommet du Ventoux, en divisant les sommes de toutes les observations faites dans les $\lambda = 600$ et 530 par les nombres respectifs de ces observations, nous trouvons :

Moyennes.....	58	100	191

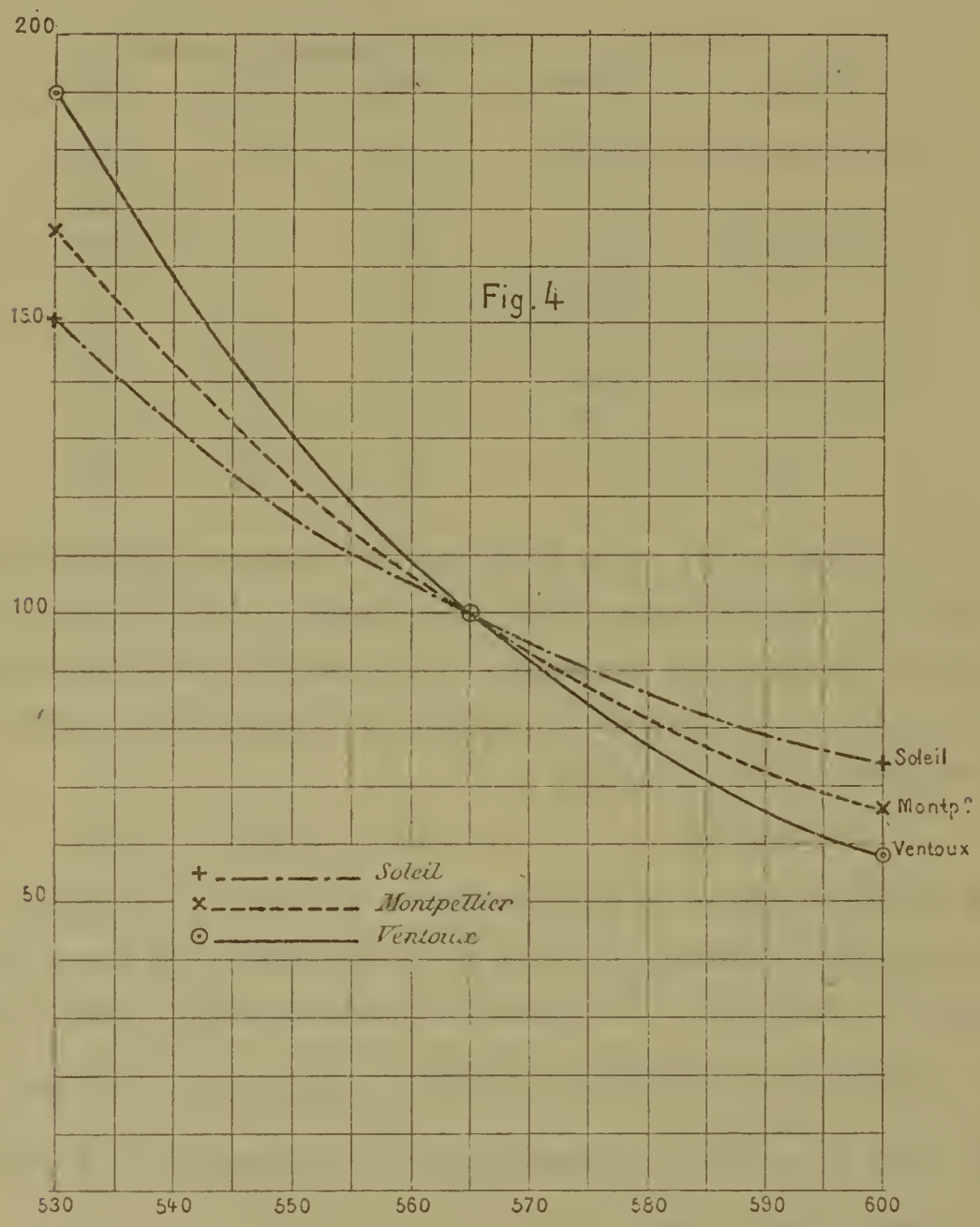
La composition moyenne de la lumière zénithale au sommet du Ventoux, pendant le mois d'août, est donc, par rapport à celle de cette lumière à Montpellier, aux mois de novembre et décembre suivants, $\frac{58}{65}$ pour $\lambda = 660$, et $\frac{191}{167}$ pour $\lambda = 530$, l'intensité dans la radiation 565 étant la même pour les deux.

Ces résultats sont représentés graphiquement *fig.* 4.

On voit dans quelles proportions la lumière zénithale au mois d'août est plus riche en radiations, plus réfrangibles au mont Ventoux qu'à Montpellier, en novembre et décembre, et que la lumière solaire à midi dont nous avons donné la courbe comme terme de comparaison.

Enfin, il résulte d'un certain nombre d'observations faites à Montpellier, que la lumière diffusée par un ciel couvert est de même nature que celle du ciel bleu; elle est représentée par une courbe tout à fait analogue, plus

Fig. 4.



relevée dans les courtes longueurs d'onde et plus abaissée dans les grandes longueurs d'onde que celle du Soleil, mais intermédiaire par sa position entre celle du Soleil et celle du ciel bleu; ce résultat n'a pas lieu de nous surprendre, car cette lumière est un mélange de lumière diffractée, riche en courtes longueurs d'onde comme celle du

ciel bleu et de lumière simplement diffusée par réflexion et par réfraction sur les globules d'eau qui constituent les nuages, et dont la composition diffère peu de celle de la lumière solaire.

Si, au contraire, on analyse la lumière solaire réfléchie par les nuages isolés dans un ciel bleu, on lui trouve une composition d'autant plus rapprochée de celle de la lumière solaire que les nuages sont plus denses et moins élevés dans l'atmosphère, comme les cumulus.

On sait, en effet, que les objets éloignés dont la couleur est blanche, comme, par exemple, un mur blanc vivement éclairé par le Soleil ou le sommet de montagnes couvertes de neige, paraissent d'une teinte d'un blanc jaunâtre; ils réfléchissent la lumière solaire, qui est atténuée dans ses courtes longueurs d'onde par la diffraction bleue dont nous avons parlé, et qui, par suite, prend une teinte jaunâtre ou d'un rouge orangé d'autant plus intense que le parcours dans l'atmosphère a été plus long; telle est la lumière solaire au lever et surtout au coucher du Soleil, principalement par les temps humides, tandis que ces mêmes objets éloignés, s'ils sont dans l'ombre ou s'ils ont une teinte noirâtre, paraissent bleus; dans ce dernier cas, les objets éloignés n'émettant pas de lumière, on voit dans leur direction la lumière diffractée par l'atmosphère qui est bleue : tel est le cas de montagnes boisées non éclairées par les rayons solaires; leur teinte paraît d'un bleu d'autant plus pur qu'elles sont plus sombres, plus éloignées, et que l'atmosphère est chargée de corpuscules plus ténus. Il en est de même des nuages, et leur teinte paraîtra d'autant plus jaune qu'ils sont doués d'un pouvoir réflecteur plus grand et qu'ils sont plus éloignés; si, au contraire, ils réfléchissent peu la lumière et s'ils ne sont pas directement éclairés par le Soleil, leur teinte vire au bleuâtre. On voit de quel intérêt est, pour la Physique du globe, l'étude de la lumière diffusée dans ces diverses circonstances.

Je me propose, dans un prochain Mémoire, de donner le calcul des courbes obtenues et leur comparaison avec celles d'observations faites au niveau de la mer, à diverses époques de l'année.

DÉRIVÉS CHLORÉS DE L'ANISOL ET DU PHÉNOL ORDINAIRE;

PAR M. L. HUGOUNENQ.

INTRODUCTION.

L'anisol ou éther méthylphénylique a éte découvert, en 1841, par M. Cahours, qui l'obtint en distillant sur de la baryte caustique d'abord l'acide anisique (1), puis l'essence de *Gaultheria procumbens* (2). Dans un Mémoire publié en 1849, M. Cahours étudia quelques dérivés du nouvel éther, entre autres les anisols nitrés et l'anisidine; mais il se contenta de signaler les produits obtenus par l'action du chlore sur l'anisol. « Le chlore et le brome, dit-il, en réagissant sur l'anisol, donnent naissance à de beaux produits cristallisés dérivés de la substance primitive par substitution (3). »

Parmi les travaux consacrés ultérieurement à l'étude du phénol, on ne trouve que très peu de faits nouveaux touchant l'éther méthylique.

En 1869, Henry obtient le parachloranisol en faisant agir sur l'anisol le perchlorure de phosphore (4). Fischli, par l'action du même réactif sur le gaïacol, prépare le

(1) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. II, p. 294.
(2) *Ibid.*, 3e série, t. X, p. 327.
(3) *Ibid.*, 3e série, t. XXVIII, p. 440.
(4) *Berichte der d. chem. Gess.*, t. II, p. 710.

dérivé orthochloré [1]. Enfin, en 1885, Weber et Wolf signalent l'existence de l'anisol pentachloré [2].

Tel était l'état de la question quand j'ai entrepris l'étude méthodique de la chloruration de l'anisol. J'ai pu obtenir ainsi la série régulière des dérivés chlorés, comparer les constantes physiques de ces produits de substitution avec celles des chlorophénols correspondants, et étudier leurs principales propriétés. La saponification de l'anisol tétrachloré m'a fourni un nouveau chlorophénol, le seul terme qui manquait encore dans la série des phénols chlorés; quelques dérivés de ce corps ont été obtenus et étudiés : l'exposition de ces faits nouveaux forme la première Partie de ce travail.

Le second Chapitre est consacré à l'étude des produits obtenus en surchlorurant l'anisol ou le phénol ordinaire qui en dérive si facilement.

Par l'étude des composés intermédiaires, j'ai relié les unes aux autres les relations assez complexes qui aboutissent à la formation de l'hexachlorobenzine par l'action prolongée des agents chlorurants sur un grand nombre de corps aromatiques.

D'un produit de surchloruration, le phénol hexachloré, j'ai obtenu par l'action de la chaleur un dérivé très stable et bien cristallisé, le perchlorodioxydiphénylène, qui, à haute température et en présence du perchlorure d'antimoine, fournit du chloranile transformable en benzine perchlorée.

J'ai effectué toutes mes recherches au laboratoire de Chimie organique de la Faculté de Médecine de Lyon, dont le directeur, M. Cazeneuve, m'a témoigné la plus utile bienveillance.

Je suis heureux de l'en remercier.

---

(1) *Berichte der d. chem. Gess.*, t. XI, p. 1463.
(2) *Ibid.*, t. XVIII, p. 336.

PREMIÈRE PARTIE.

Pour préparer l'anisol, on utilise aujourd'hui la réaction synthétique indiquée par M. Cahours ([1]), en substituant le chlorure à l'iodure de méthyle : le produit obtenu, lavé et purifié, est un liquide incolore, mobile, d'odeur agréable et pénétrante, bouillant à 152° d'après M. Cahours, à 153° suivant M. Vincent ([2]), à 155°-155°,5 suivant R. Schiff ([3]).

Un échantillon d'anisol pur, préparé par le phénate de soude et le chlorure de méthyle, passait tout entier (1^{kg}) entre 154° et 155°,5 sous la pression de 756^{mm}.

Je me suis servi pour mes expériences d'un anisol industriel, préparé en grand dans les fabriques de matières colorantes pour l'obtention d'une couleur rouge ([4]). Le procédé mis en œuvre est tenu secret ; il consiste peut-être à traiter à l'autoclave un mélange de phénol et de méthylène par les acides étendus ; l'anisol obtenu n'est pas pur. Si on le distille, on recueille vers 150° quelques gouttes de liquide; la majeure partie, 1600^{gr} environ sur 2^{kg}, distille entre 152° et 154°, puis le thermomètre monte sans présenter de point fixe, et 300^{gr} passent entre 154° et 160° ; il reste dans le ballon une quarantaine de grammes d'un liquide brun altéré. Ces deux dernières parties renferment du reste beaucoup d'anisol : la portion 152°-154° est suffisamment pure; elle a été utilisée dans le cours de ce travail. Cependant elle renferme encore des traces

---

([1]) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXXII, p. 60.

([2]) C. Vincent, *Bulletin de la Société chimique*, t. XL, p. 106.

([3]) *Annalen der Chem. und Ph.*, t. CCXX, p. 105.

([4]) Je dois cet échantillon à l'obligeance de M. Knecht, directeur de la succursale de Neuville-sur-Saône, à la *Badische Anilin- und Sodafabrik*.

d'une substance qui, oxydée à froid par une solution alcaline de ferricyanure de potassium, donne au bout de plusieurs mois une très petite quantité d'un acide ayant tous les caractères de l'acide benzoïque. L'anisol préparé par le chlorure de méthyle et le phénate de soude présente la même particularité.

Dans une première série d'expériences, on a fait passer un courant de chlore, bulle à bulle, dans de l'anisol refroidi ou chauffé vers 60°; pour obtenir un courant régulier pendant la durée d'une opération qui se prolonge plusieurs jours, on prépare le chlore suivant le procédé de Frésénius, en faisant réagir un mélange froid de 15 parties d'acide sulfurique à 66° et de 7 parties d'eau sur 5 parties de bioxyde de manganèse finement pulvérisé et 6 parties de sel marin en gros cristaux (1); la réaction a lieu pourvu que la température atteigne 18° à 20°; à la fin, il est nécessaire de chauffer légèrement pour dégager tout le gaz. Dans une opération, une charge de $5^{kg},480$ a fourni un courant lent et régulier pendant six jours. Le chlore, séché sur l'acide sulfurique et le chlorure de calcium, était dirigé dans l'anisol placé dans une cornue entourée d'eau froide, ou plongée dans un bain d'huile; le col de la cornue était en rapport avec un réfrigérant ascendant, puis avec une fiole contenant de l'eau et taréé; des pesées fréquentes permettaient de suivre les progrès de la chloruration.

I. — Anisols monochlorés.

L'orthochloranisol $C^6H^4Cl.OCH^3$ ($OCH^3 : Cl = 1.2$) a été préparé par Fischli (2) par deux procédés différents : l'action du pentachlorure de phosphore sur l'éther mo-

(1) Le rendement en chlore atteint 90 pour 100 du chlore contenu dans le chlorure de sodium.

(2) *Berichte der d. chem. Gess.*, t. XI, p. 1463.

nométhylique de la pyrocatéchine, et la réaction de l'iodure de méthyle sur l'orthochlorophénate de potassium. On connaît le dérivé mononitré [1] de cet éther : $C^6H^3Cl.(AzO^2).OCH^3(OCH^3 : Cl : AzO^2 = 1.2.4)$.

Dans leur Mémoire sur les dérivés chlorés du phénol et de l'aniline, Beilstein et Kurbatow [2] ont décrit le parachloranisol obtenu en méthylant par la voie ordinaire le phénol parachloré $C^6H^4Cl.OH(OH : Cl = 1.4)$.

Henry [3] l'avait déjà préparé en faisant réagir sur l'anisol le pentachlorure de phosphore; Körner [4] en a fait connaître un dérivé dinitré

$$C^6H^2Cl(AzO^2)^2.OCH^3(OCH^3 : AzO^2 : Cl : AzO^2 = 1.2.4.6).$$

L'action du chlore à froid sur l'anisol permet d'obtenir ces premiers termes : le gaz est vivement absorbé, le liquide se colore en rose et s'échauffe ; on arrête l'opération quand le poids de l'acide chlorhydrique dégagé est égal au tiers de l'anisol employé.

Le liquide dense, assez fluide, est lavé à l'eau alcaline, puis distillé sur la potasse dans un courant de vapeur d'eau surchauffée à 180° : ce traitement est nécessaire pour enlever une petite quantité de produit chloré qui, à la longue, colore l'anisol en jaune et se décompose à la distillation, même sous pression réduite; cette impureté résiste à l'action de la potasse alcoolique bouillante.

L'anisol entraîné par la vapeur d'eau est parfaitement incolore, d'odeur agréable, analogue à celle de l'essence d'anis ; séché sur le chlorure de calcium et distillé, il passe après trois fractionnements entre 196° et 204°, et présente toutes les propriétés des anisols monochlorés.

---

(1) Griess, *Jahresbericht*, p. 459; 1866. — Fischli, *loc. cit.*
(2) *Annalen der Chem. und Ph.*, t. CLXXVI, p. 30.
(3) *Berichte der d. chem. Gess.*, t. II, p. 710.
(4) Körner, *Jahresbericht*, p. 329; 1875.

I.	Matière	$0^{gr},3776$
	Chlorure d'argent	$0^{gr},3764$
II.	Matière	$0^{gr},3963$
	Chlorure d'argent	$0^{gr},3963$
III.	Matière	$0^{gr},3724$
	Eau	$0^{gr},1716$
	Acide carbonique	$0^{gr},8002$
IV.	Matière	$0^{gr},2937$
	Eau	$0^{gr},1348$
	Acide carbonique	$0^{gr},6323$

ce qui correspond en centièmes à :

	Trouvé			
	I.	II.	III.	IV.
H	»	»	5,11	5,09
C	»	»	58,60	58,71
Cl	24,65	24,73	»	»

La théorie exige :

	Calculé pour $C^6H^4Cl.OCH^3$
H	4,91
C	58,94
Cl	24,91

La densité de vapeur a été déterminée dans la diphénylamine, à 310° :

Matière employée	$0^{gr},1313$
Volume d'air déplacé	$22^{cc},8$
Hauteur barométrique (corr.)	$747^{mm},71$
Température	14°

ce qui donne :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^4Cl.OCH^3$.
Densité	4,8	4,9

La potasse alcoolique à l'ébullition n'enlève pas trace

de chlore à l'anisol monochloré; l'équation de formation peut s'écrire

$$C^6H^5.OCH^3 + Cl^2 = C^6H^4Cl.OCH^3 + HCl.$$

Ces composés ayant déjà été décrits, on n'a pas cru devoir pousser plus loin leur étude.

II. — Anisol dichloré.

Si l'on poursuit l'action du chlore sur l'anisol jusqu'à fixation d'un poids de chlore égal aux deux tiers de l'anisol employé, on obtient un produit liquide coloré en rose et qu'on purifie très bien en le mettant au contact de la potasse caustique et l'entraînant par un courant de vapeur d'eau surchauffée à 180°. Comme le terme précédent, ce composé contient, en très faibles proportions, un produit chloré décomposable à la distillation, mais résistant aux lavages alcalins.

Le dichloranisol entraîné par la vapeur d'eau est séché, puis soumis à un fractionnement méthodique. Il faut remarquer que, même en se plaçant dans les meilleures conditions et en arrêtant le courant gazeux quand le liquide a absorbé la quantité théorique de chlore, le dichloranisol est toujours mélangé d'une quantité notable de dérivés supérieurs, ce qui rend le fractionnement difficile : tandis que les anisols mono, tri et pentachlorés se forment aisément et s'obtiennent purs, presque du premier jet, les composés di et tétrachlorés sont d'une purification très pénible.

Néanmoins, par quatre distillations fractionnées, on amène plus de la moitié du liquide à passer sans altération entre 228° et 235°; en multipliant les fractionnements, on ne parvient pas à débarrasser l'anisol dichloré du trichloranisol qu'il renferme.

Un dosage de chlore a donné les résultats suivants :

Matière	$0^{gr},4410$
Chlorure d'argent	$0^{gr},7318$

ou, en centièmes,

	Trouvé.
Cl	41,03

La théorie exige :

Calculé pour	
$C^6H^3Cl^2.OCH^3$	40,11
$C^6H^2Cl^3.OCH^3$	50,35

ce qui correspond à un mélange de 90 pour 100 de dichloranisol et de 10 pour 100 de dérivé trichloré.

Les deux produits s'entraînent également bien dans le vide, car après deux fractionnements sous la pression de 1^{cm} de mercure, en se servant d'un appareil Le Bel-Henninger à cinq boules, on n'obtient pas de meilleurs résultats, comme le prouve le dosage suivant :

Matière	$0^{gr},4256$
Chlorure d'argent	$0^{gr},7082$

ou, en centièmes,

	Trouvé.
Cl	41,14

La théorie exige :

Calculé pour	
$C^6H^3Cl^2.OCH^3$	40,11
$C^6H^2Cl^3.OCH^3$	50,35

Dans toute la série des phénols et des anisols chlorés, on observe des faits analogues : il semble que les dérivés de substitution contractent entre eux de véritables combi-

naisons. Nous en trouverons plus loin d'autres exemples.

Le produit bouillant à l'air libre entre 228° et 235° est un liquide un peu sirupeux, d'odeur anisique agréable, mais moins prononcée que celle des termes inférieurs ; on l'a soumis à un refroidissement intense dans du chlorure de méthyle bouillant, puis dans un mélange de neige et de chlorure de calcium à — 50°; le liquide devient assez visqueux pour qu'on puisse retourner le vase sans le renverser, mais ne cristallise pas.

L'anisol dichloré impur est resté un an en surfusion ; par une nuit d'hiver, où le thermomètre est descendu à — 8°, un échantillon laissé à l'air libre a cristallisé, un cristal a servi à ensemencer le liquide qui aussitôt s'est pris en masse presque complètement ; on a essoré les cristaux pour les séparer du liquide interposé, formé d'un mélange des deux anisols di et trichlorés, et peut-être d'un peu de dichloranisol isomérique dont l'étude n'a pas été poursuivie, faute de matière. Le rendement en anisol dichloré pur et cristallisé est de 75 pour 100. Puis on a fait recristalliser plusieurs fois le produit solide dans l'alcool à 93°.

Ces cristallisations ne s'effectuent bien que pendant les froids de l'hiver ; elles ont permis d'obtenir un corps blanc, bien cristallisé, fondant à 27°-28°, qui, soumis à l'analyse, a donné les nombres suivants :

I.	Matière	$0^{gr},7365$
	Chlorure d'argent	$1^{gr},1869$
II.	Matière	$0^{gr},4720$
	Chlorure d'argent	$0^{gr},7600$
III.	Matière	$0^{gr},2726$
	Eau	$0^{gr},0859$
	Acide carbonique	$0^{gr},4723$
IV.	Matière	$0^{gr},2235$
	Eau	$0^{gr},0717$
	Acide carbonique	$0^{gr},3887$

ce qui, exprimé en centièmes, donne :

	Trouvé.			
	I.	II.	III.	IV.
H.....	»	»	3,50	3,56
C.....	»	»	47,25	47,43
Cl.....	39,85	39,81	»	»

La théorie exige :

	Calculé pour $C^6H^3Cl^2.OCH^3$.
H.....	3,39
C.....	47,45
Cl.....	40,11

L'anisol dichloré est un corps solide blanc, généralement cristallisé en aiguilles insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, et qui fondent à 27°-28°, quand elles sont bien pures; une trace de dérivé trichloré, qui fond lui-même à 60°, abaisse le point de fusion à 16°, et si la proportion de trichloranisol est un peu plus élevée le produit reste quelque temps liquide ; mais par une exposition de plusieurs jours à un froid prolongé, il abandonne de beaux cristaux transparents et incolores qui ont jusqu'à 2^{cm} dans leur plus grande dimension.

L'étude de ces cristaux est assez difficile à cause de leur fusibilité. M. Morel, qui a bien voulu s'en charger, m'a remis à leur sujet la Note suivante (¹) :

« Les cristaux de dichloranisol appartiennent au système orthorhombique et présentent habituellement les faces p, m, a^1. La face g^1 se reconnaît encore assez souvent, ainsi que la face h^1 et une face e^x dont la position exacte n'a pas

(¹) M. Morel, chef des travaux à la Faculté des Sciences de Lyon, a fait les examens cristallographiques donnés dans ce travail : je ne saurais trop l'en remercier.

été déterminée, mais ces deux dernières faces sont relativement rares, surtout la face e^x.

La mesure des angles a donné les résultats suivants :

	Mesuré.	Calculé.
$m:m$	113°30′	»
$p:a^1$	141°25′	»
$p:m$	90° 5′	90°
$g^1:m$	123°30′	125°25′
$a^1:m$	120°30′	120°39′
$g^1:h^1$	89°48′	90° »

Le dichloranisol bout sans s'altérer à 232°-233° sous la pression de 743^{mm},45 (corr.), le thermomètre plongeant entièrement dans la vapeur; il bout à 125° sous la pression de 1^{cm} de mercure et à 165° sous 8^{cm}; la vapeur d'eau l'entraîne.

Sa densité de vapeur a été déterminée avec l'appareil de V. Meyer, dans la diphénylamine, à 310°.

I.	Matière employée	0^{gr},1672
	Volume d'air déplacé	19^{cc},8
	Hauteur barométrique (corrigée)	748^{mm},38
	Température	11°
II.	Matière employée	0^{gr},1778
	Volume d'air déplacé	21^{cc},6
	Hauteur barométrique (corrigée)	747^{mm},07
	Température	14°
III.	Matière employée	0^{gr},1601
	Volume d'air déplacé	20^{cc},6
	Hauteur barométrique (corrigée)	752^{mm},70
	Température	13°

	Trouvé.			Calculé pour
	I.	II.	III.	$C^6H^3Cl^2.OCH^3$.
Densité	6,9	6,9	6,4	6,1

Après l'expérience, un papier de tournesol plongé dans le tube de V. Meyer ne rougit pas, et l'on peut, à l'aide de l'éther, retirer le produit inaltéré.

A l'ébullition, le dichloranisol est attaqué par une solution alcoolique de soude pure; et après un quart d'heure d'ébullition, l'azotate d'argent donne dans la liqueur un léger précipité, mais cette attaque n'est que partielle et n'intéresse qu'une très faible portion du produit. L'anisol a donc été chloré dans le noyau aromatique, suivant l'équation :

$$C^6H^5.OCH^3 + Cl^4 = C^6H^3Cl^2.OCH^3 + 2HCl.$$

A froid, l'acide sulfurique à 66° n'attaque pas l'anisol dichloré; si l'on élève progressivement la température jusque vers 250°, la masse noircit, l'anisol se saponifie et donne des phénols chlorosulfonés qui colorent en violet le perchlorure de fer.

Action de l'acide iodhydrique. — Si l'on chauffe à 145°-150°, pendant six heures, en tubes scellés, le dichloranisol avec quatre fois son poids d'acide iodhydrique ($d = 1,7$), on le saponifie.

A l'ouverture des tubes, on trouve un liquide fortement coloré en brun par de l'iode libre; à la surface, surnage un second liquide mobile, volatil, d'odeur alliacée, bouillant à 44°, c'est de l'iodure de méthyle; on le chasse au bain-marie et l'on sature le résidu par un léger excès de soude, qui dissout le tout; on filtre et acidule par l'acide chlorhydrique étendu de quatre ou cinq fois son volume d'eau; la liqueur se trouble et abandonne des gouttelettes huileuses, on l'épuise par le chloroforme qui s'empare de l'huile et d'un peu d'iode. Par évaporation du chloroforme, on obtient un résidu fortement coloré qui, par simple exposition à l'air, se décolore et finit par cristalliser. Ces cristaux fondent à 43° : c'est le dichlorophénol ordinaire $C^6H^5Cl^2.OH$, obtenu par Laurent dans l'action du chlore sur les huiles lourdes du goudron de houille.

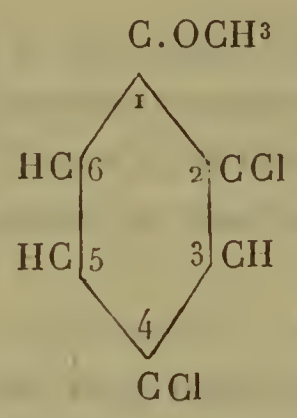
Le dichlorophénol a pris naissance suivant l'équation :

$$C^6H^3Cl^2.OCH^3 + HI = C^6H^3Cl^2.OH + CH^3I.$$

Beilstein et Kubartow [1], en attaquant ce phénol par le pentachlorure de phosphore, ont obtenu la trichlorobenzine $C^6H^3Cl^3$ (Cl : Cl : Cl = 1.2.4), ce qui assigne à ce corps la formule de constitution

$$C^6H^2Cl^2.OH\,(OH : Cl : Cl = 1.2.4).$$

Par conséquent, l'anisol correspondant est l'orthoparadichloranisol



Au delà de 150°, surtout si l'on chauffe plus de vingt heures, l'iode se substitue dans la molécule et donne des phénols chloroiodés. L'acide chlorhydrique saponifie également l'anisol dichloré, mais la réaction n'a lieu que vers 170°; encore est-elle très lente à cette température.

Action de l'acide azotique fumant. — A 80gr d'acide azotique fumant, refroidi à — 5°, on ajoute par petites portions 16gr de dichloranisol pur et cristallisé : jusqu'à + 2° le produit surnage sans s'altérer; vers 2°, il fond lentement et se dissout petit à petit dans l'acide sans dégagement de vapeurs rutilantes; quand la dissolution est complète, on verse le tout dans l'eau froide, on obtient une poudre jaune qu'on lave et exprime, elle pèse 20gr : c'est le rendement théorique.

---

[1] *Annalen der Ch. und Ph.*, t. CXCII, p. 230.

Dichloromononitroanisol.

Ce produit a été repris par l'alcool chaud, qui l'abandonne par refroidissement en fines aiguilles légèrement jaunes, qui ont donné à l'analyse les résultats suivants :

I.	Matière.....	$0^{gr},3252$
	Chlorure d'argent.....	$0^{gr},4177$
II.	Matière.....	$0^{gr},5074$
	Volume d'azote.....	27^{cc}
	Hauteur barométrique...	760^{mm}
	Température.....	11°
III.	Matière.....	$0^{gr},3248$
	Eau.....	$0^{gr},0725$
	Acide carbonique.....	$0^{gr},4473$

ce qui, exprimé en centièmes, donne :

	Trouvé.		
	I.	II.	III.
H.....	»	»	2,48
C.....	»	»	37,56
Cl.....	31,76	»	»
Az.....	»	6,37	»

La théorie exige :

	Calculé pour $C^6H^2Cl^2(AzO^2).OCH^2$.
H.....	2,25
C.....	37,83
Cl.....	31,99
Az.....	6,30

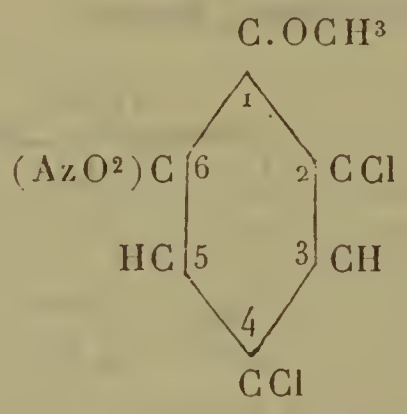
Cet anisol dichloromononitré fond à 44° et bout vers 260°, en se décomposant légèrement; il brûle assez difficilement avec une flamme fuligineuse bordée de vert; il est très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme : on n'a pu l'obtenir d'aucun de ces dissolvants en cristaux mesurables.

Pour fixer la constitution de ce corps, on en a chauffé 5^{gr} à 135°, pendant sept heures, avec 20^{gr} d'acide iodhydrique ($d = 1,7$) dans des tubes fermés à la lampe.

Le produit de la réaction est un goudron acide; on le débarrasse de l'iodure de méthyle et de l'iode en excès en le faisant bouillir avec de l'eau, puis on le reprend par l'alcool chaud, qui laisse déposer des résines amorphes. On chasse l'alcool et l'on traite le résidu par le chloroforme; celui-ci abandonne par évaporation de belles tables jaunes, losangiques, fusibles à 121°, solubles dans la potasse : c'est l'orthoparadichlororthonitrophénol,

$$C^6H^2Cl^2(AzO^2).OH\,(OH:Cl:Cl:AzO^2 = 1.2.4.6),$$

qui assigne à l'anisol dichloromononitré la constitution



La formation de cet anisol chloronitré n'est accompagnée de la formation d'aucun isomère; les cristallisations successives fournissent un produit constant dont le point de fusion est fixe, les caractères invariables.

Ni l'ammoniaque aqueuse ni l'acide azotique ordinaire bouillant n'attaquent ce composé; mais à chaud et au contact de l'acide azotosulfurique, on obtient un nouveau terme de substitution, l'anisol dichlorodinitré.

Dichlorodinitroanisol.

Pour préparer ce composé, on a fait agir sur 8^{gr} de dichloromononitroanisol 40^{gr} d'un mélange à parties égales

d'acide azotique fumant et d'acide sulfurique à 66°. Après avoir chauffé pendant trois heures à 70°-80° au bain-marie, on verse dans l'eau : le précipité est recueilli, lavé, puis cristallisé dans l'alcool à 93° bouillant. Par refroidissement, on obtient des cristaux légèrement colorés en jaune ; on a essayé de fractionner le produit brut par cristallisation dans l'alcool, on n'a obtenu qu'un seul dérivé dont le point de fusion et la forme cristalline restent constants, ce qui exclut l'hypothèse de la formation d'un isomère. Pour 8^{gr} de dichloromononitroanisol mis en expérience, on a recueilli 7^{gr} de produit dinitré, soit un rendement un peu supérieur à 75 pour 100.

Ce corps a donné à l'analyse les résultats suivants :

I.	Matière.....	$0^{gr},3592$
	Chlorure d'argent.....	$0^{gr},3886$
II.	Matière.....	$0^{gr},3800$
	Volume d'azote dégagé...	32^{cc}
	Hauteur barométrique...	751^{mm}
	Température.....	11°
III.	Matière.....	$0^{gr},4718$
	Eau.....	$0^{gr},0784$
	Acide carbonique.....	$0^{gr},5418$

ce qui donne, en centièmes :

	Trouvé.		
	I.	II.	III.
H.....	»	»	1,84
C.....	»	»	31,31
Cl.....	26,74	»	»
Az.....	»	9,98	»

La théorie exige :

	Calculé pour $C^6HCl^2(AzO^2)^2.OCH^3$.
H.....	1,49
C.....	31,46
Cl.....	26,59
Az.....	10,48

Le dichlorodinitroanisol est un corps bien cristallisé, légèrement coloré en jaune, fusible à 68°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme.

En faisant évaporer lentement sur de l'acide sulfurique une solution de ce produit dans un mélange d'alcool et d'éther, on obtient des cristaux que M. Morel a bien voulu déterminer.

« Ces cristaux appartiennent au système orthorhombique et présentent la forme m, h^1, g^1, a^1 : ils sont allongés parallèlement à l'intersection mm; la face h^1 est presque linéaire, tandis que la face g^1 et les faces m sont assez bien développées; les faces a^1 forment un macrodôme très surbaissé.

» On a trouvé pour les angles principaux :

	Mesuré.	Calculé.
$m : m$	115°50′	»
$a^1 : a^1$	153°50′	»
$m : a^1$	102°40′	102°45′
$m : h^1$	148°	147°50′
$g^1 : h^1$	90°5′	90°

» On en déduit pour le rapport des axes

$$a : b : c = 0,6969 : 1000 : 0,1467. \quad »$$

Le dérivé dichlorodinitré étant de formule

$$C^6 H Cl^2 (Az O^2)^2 . O CH^3,$$

il doit exister un dérivé trinitré du dichloranisol qui serait l'éther méthylique d'un trinitrophénol dichloré,

$$C^6 Cl^2 (Az O^2)^3 . O CH^3.$$

Je n'ai pu préparer ce produit en chauffant le dichloranisol, pendant dix heures, avec un excès d'acide azotosulfurique à 70°-80°; on n'obtient que le dérivé dichlorodinitré.

III. — Anisol trichloré.

De tous les dérivés chlorés de cette série, c'est celui qui se forme le plus facilement; il suffit de diriger dans l'anisol un courant de chlore jusqu'à ce que le produit ait absorbé son propre poids de gaz : le liquide se prend alors en masse, on le lave à l'eau alcaline, puis à l'eau pure, et on le dissout, après l'avoir exprimé, dans l'alcool à 90°. J'ai constaté que ce corps se formait seul; les cristallisations successives donnent toujours le même produit sans trace d'isomère ou de dérivé supérieur, quand on arrête à temps le courant gazeux; les rendements sont théoriques.

Deux cristallisations dans l'alcool permettent d'obtenir l'anisol trichloré parfaitement pur.

L'analyse a donné les résultats suivants :

I.	Matière	$0^{gr},4059$
	Chlorure d'argent	$0^{gr},8202$
II.	Matière	$0^{gr},4203$
	Chlorure d'argent	$0^{gr},8575$
III.	Matière	$0^{gr},3401$
	Chlorure d'argent	$0^{gr},6883$
IV.	Matière	$0^{gr},5094$
	Eau	$0^{gr},1141$
	Acide carbonique	$0^{gr},7347$
V.	Matière	$0^{gr},2448$
	Eau	$0^{gr},0591$
	Acide carbonique	$0^{gr},3543$

ce qui, exprimé en centièmes, donne :

	Trouvé.				
	I.	II.	III.	IV.	V.
H	»	»	»	2,48	2,68
C	»	»	»	39,33	39,47
Cl	49,96	50,45	50,04	»	»

La théorie exige :

	Calculé pour $C^6H^2Cl^3.OCH^3$.
H	2,36
C	39,71
Cl	50,35

L'anisol trichloré est un corps blanc, très bien cristallisé en aiguilles fondant à 60° ; il se sublime très facilement, même à la température ordinaire : la vapeur d'eau l'entraîne; j'ai essayé de le faire cristalliser lentement de l'éther, de l'alcool et du chloroforme en abandonnant ses solutions dans des flacons ouverts, il m'a été impossible d'obtenir des cristaux mesurables. Ce corps est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, extrêmement soluble dans l'éther, le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone, l'acide acétique, l'acétone, l'alcool méthylique, etc.

Le trichloranisol bout à 240°, sous la pression de $738^{mm},2$; en bouillant, il s'altère légèrement et dégage de l'acide chlorhydrique; toutefois, en opérant rapidement, on peut prendre sa densité de vapeur dans la diphénylamine, à 310°.

Matière	$0^{gr},1544$
Volume d'air déplacé	$17^{cc},6$
Hauteur barométrique	747^{mm}
Température	15°

ce qui donne :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^2Cl^3.OCH^3$.
Densité	7,3	7,3

Après l'expérience, on constate dans le tube de V. Meyer

la présence d'une petite quantité d'acide chlorhydrique libre.

Tandis que le dichloranisol est attaqué à l'ébullition par une solution alcoolique de soude, le trichloranisol ne cède pas trace de chlore aux alcalis. L'acide sulfurique à 66° ne réagit pas non plus à la température ordinaire; vers 100°, il le dissout, mais si on l'étend d'eau, l'anisol trichloré se précipite inaltéré; à température élevée, la masse noircit et accuse une destruction profonde; on sait du reste que la sulfoconjugaison des dérivés trichlorés est fort difficile, les acides formés se décomposant au sein de l'eau en leurs générateurs (¹). L'anisol trichloré a pris naissance suivant l'équation

$$C^6H^5.OCH^3 + Cl^6 = C^6H^2Cl^3.OCH^3 + 3HCl.$$

Action de l'acide iodhydrique. — En vase clos, l'acide chlorhydrique n'attaque le trichloranisol que vers 170°; l'attaque est très incomplète : au bout de deux heures de chauffe, elle n'atteint pas 10 pour 100.

La saponification est beaucoup plus facile en chauffant l'anisol trichloré en vase clos, pendant six heures, vers 145°-150°, avec trois ou quatre fois son poids d'acide iodhydrique. Le contenu des tubes scellés est dissous à chaud dans la potasse; pour chasser l'iodure de méthyle, on filtre et précipite par l'acide chlorhydrique étendu : on obtient un précipité cristallin, volumineux, qui, desséché, puis sublimé, se présente en longues aiguilles fusibles à 66°.

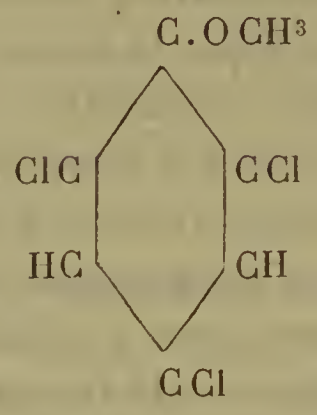
Le point de fusion du trichlorophénol ordinaire est 67°-68°.

On en déduit, pour le trichloranisol, la formule de

(¹) ARMSTRONG, *Zeitschrift für Chemie*, p. 679; 1871.

constitution

$$C^6H^2Cl^3.OCH^3\ (OCH^3 : Cl : Cl : Cl = 1.2.4.6)$$



L'anisol trichloré n'est attaqué qu'avec difficulté par l'acide azotique; on peut cependant obtenir deux dérivés nitrés qui complètent la substitution du noyau.

Trichloromononitroanisol.

Quand on ajoute à du trichloranisol un mélange froid d'acide sulfurique et d'acide azotique fumant (parties égales), les cristaux disparaissent, deviennent pâteux et forment à la surface une couche huileuse fortement colorée en rouge orangé; la température s'élève et du chlore se dégage, mêlé à des vapeurs nitreuses; la réaction est assez complexe et les rendements ne sont pas élevés: quelquefois même, on n'obtient qu'une huile qui refuse de cristalliser et qui renferme fort peu de produit nitré.

Voici les proportions qui m'ont donné les meilleurs résultats : à un mélange froid de 30^{gr} d'acide sulfurique et 30^{gr} d'acide azotique, on ajoute 5^{gr} d'anisol trichloré; on abandonne pendant six à huit jours à la température du laboratoire, puis on verse le tout dans quinze à vingt fois son poids d'eau froide et mieux encore additionnée de quelques fragments de glace : le liquide ne tarde pas à se prendre en masse [1]; on recueille le produit solide, on

[1] Il arrive quelquefois que le produit brut reste liquide: on le dé-

le lave à l'eau glacée; il exhale une forte odeur de chloropicrine, dont la présence dénote une destruction partielle de l'anisol; dans les eaux de lavage, on n'a pas trouvé trace d'acide oxalique.

Le produit lavé est séché sur des plaques poreuses et dissous dans l'alcool à 90° bouillant: il cristallise par refroidissement.

Le rendement est de $3^{gr},5$ sur 5^{gr}, soit 57 pour 100 de la théorie.

Ce corps a donné à l'analyse les résultats suivants :

I.	Matière.....	$0^{gr},5272$
	Chlorure d'argent.....	$0^{gr},8890$
II.	Matière.....	$0^{gr},3359$
	Volume d'azote.....	$14^{cc},8$
	Hauteur barométrique...	758^{mm}
	Température.....	11°
III.	Matière.....	$0^{gr},3759$
	Volume d'azote.....	17^{cc}
	Hauteur barométrique...	764^{mm}
	Température.....	12°
IV.	Matière.....	$0^{gr},3351$
	Eau.....	$0^{gr},0425$
	Acide carbonique.....	$0^{gr},3980$

soit, en centièmes :

	Trouvé.			
	I.	II.	III.	IV.
H.....	»	»	»	1,40
C.....	»	»	»	32,38
Cl.....	41,69	»	»	»
Az.....	»	5,27	5,43	»

cante alors, on le dissout dans l'alcool et on le verse dans un grand excès d'eau légèrement alcaline (2 à 3 pour 100); il se précipite alors en flocons.

La théorie exige :

	Calculé pour $C^6HCl^3(AzO^2)O.CH^3$.
H	1,55
C	32,74
Cl	41,52
Az	5,45

Le trichloromononitroanisol est un corps bien cristallisé en belles aiguilles à peine colorées en jaune, fusibles à 48°,5, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, surtout à chaud, plus solubles encore dans la benzine, l'éther, le chloroforme, etc.

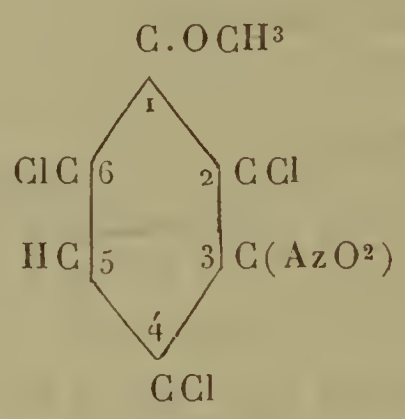
Il bout vers 270°, en s'altérant. La formule du trichloranisol étant

$$C^6H^2Cl^3.OCH^3\ (OCH^3 : Cl : Cl : Cl = 1.2.4.6),$$

celle du dérivé nitré ne saurait être que

$$C^6HCl^3(AzO^2).OCH^3\ (OCH^3 : Cl : Cl : AzO^2 = 1.2.4.6.3)$$

ou 1.2.4.6.5, ce qui revient au même ; ce produit est donc l'o.o. trichlorométanitroanisol



Il est à remarquer que le trichloronitrophénol correspondant n'a pu être préparé directement ; il n'a été obtenu qu'en nitrant les éthers nitrobenzoïque (1) et propio-

(1) Daccomo, *Ber. der d. chem. Gess.*, t. XVIII, p. 1164.

nique [1] du trichlorophénol ordinaire, l'action de l'acide azotosulfurique sur le phénol trichloré libre donnant des chloronitroquinones.

Trichlorodinitroanisol.

Si l'on abandonne longtemps, quinze à vingt jours par exemple, l'anisol trichloré au contact du mélange azotosulfurique, on n'obtient que le dérivé mononitré de plus en plus mélangé de produits de décomposition (chloropicrine, quinones chloronitrées, etc.); mais, à chaud, la préparation du composé dinitré n'offre pas de difficulté.

Dans un ballon on ajoute le trichloranisol ou son dérivé mononitré à 10 parties dans le premier cas, 5 parties dans le second, d'acide azotosulfurique.

Après trois heures de chauffe au bain-marie vers 70°-80°, on laisse refroidir : on trouve souvent, à la surface du liquide froid, de beaux prismes à base de parallélogramme ; on verse dans l'eau ; le précipité cristallin est lavé, séché entre des doubles de papier à filtrer jusqu'à ce que le papier ne soit plus taché ; cette précaution est nécessaire, car le produit brut retient une huile qua l'odeur et les réactions des quinones chloronitrées (action de l'aniline en solution alcoolique, solubilité dans la potasse, etc.) On peut également éliminer cette huile par l'action de l'alcool froid, qui la dissout très bien et qui n'enlève le dérivé dinitré qu'à l'ébullition ; par refroidissement, on obtient de magnifiques aiguilles déjà mesurables : une seconde cristallisation permet de les obtenir très pures. Le rendement est assez élevé, 70 pour 100 environ.

A l'analyse, j'ai obtenu les résultats suivants :

I. Matière.....	$0^{gr},3559$
Chlorure d'argent.....	$0^{gr},5114$

(1) Guareschi et Daccomo, *Ber. der d. chem. Gess.*, t. XVIII, p. 1173.

II.	Matière	$0^{gr},6852$
	Volume d'azote	$52^{cc},5$
	Hauteur barométrique	754^{mm}
	Température	13°
III.	Matière	$0^{gr},4012$
	Eau	$0^{gr},0437$
	Acide carbonique	$0^{gr},4072$

ce qui donne, en centièmes :

	Trouvé.		
	I.	II.	III.
H	»	»	1,21
C	»	»	27,68
Cl	35,53	»	»
Az	»	9,05	»

La théorie exige :

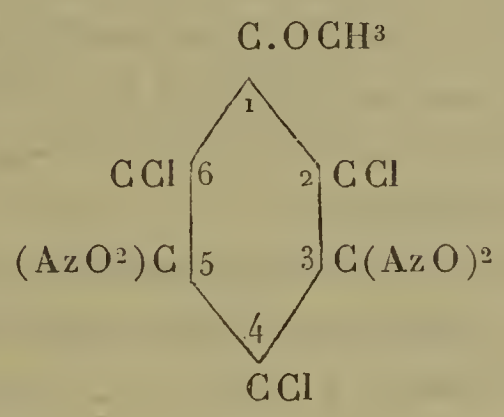
	Calculé pour $C^6Cl^3(AzO^2)^2.OCH^3$.
H	0,99
C	27,86
Cl	35,32
Az	9,30

L'anisol trichlorodinitré est un beau corps, fusible à 95°-96°, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, plus soluble à chaud, soluble dans la benzine, l'éther, le chloroforme.

Pour l'obtenir en gros prismes, on le dissout dans un mélange d'alcool et d'éther ou mieux encore dans le chloroforme; la solution, placée dans un matras dont on a cassé le col, abandonne par évaporation lente de magnifiques cristaux qui appartiennent, d'après les mesures qu'on a pu effectuer, à un système triclinique. M. Morel, qui a bien voulu examiner ces cristaux, m'a remis la Note suivante : « Ces cristaux sont gros, d'aspect un peu variable. Ils appartiennent au système triclinique; les angles prin-

cipaux présentent parfois, d'un cristal à un autre, des variations sensibles qui ne permettent pas d'en déduire les valeurs avec quelque précision. »

La formule de constitution des dérivés précédents ne laisse aucun doute sur celle de ce composé nitré, c'est l'o.o.p.trichloro.m.dinitroanisol : $C^6Cl^3(AzO^2)^2.OCH^3$,



Son homologue supérieur, l'éther éthylique du trichlorodinitrophénol a été décrit par Faust ([1]) ; ce sont des prismes fusibles à 100°.

IV. — Anisol tétrachloré.

Le chlore se combine énergiquement à l'anisol jusqu'à formation du dérivé trichloré ; mais l'absorption se ralentit aussitôt après, et il faut faire passer un grand excès de gaz pour obtenir les termes supérieurs de substitution ; de plus, pour maintenir la masse liquide, on la chauffe vers 60°, en favorisant la chloruration à l'aide d'un agent tel que l'iode.

Dans une expérience, j'ai dirigé dans 108^{gr} d'anisol (1 molécule), additionnés de 3^{gr} d'iode et chauffés au bain d'huile à 60°, un courant de chlore, jusqu'à ce que le poids total atteignît 246^{gr} ; à la fin de l'opération, on verse le liquide dans l'eau froide où il se prend en masse, on le lave

([1]) *Annalen der Chem. und Ph.*, t. CXLIX, p. 152.

à l'eau alcaline, on l'exprime entre des doubles de papier filtre et on le fait cristalliser dans l'alcool à 90°.

La séparation de l'anisol tétrachloré est assez laborieuse ; quelles que soient les conditions de l'expérience, on obtient trois dérivés, le tri, le tétra et le pentachloranisol ; de plus, les deux derniers se comportent comme s'ils formaient entre eux de véritables combinaisons moléculaires, qui résistent à des cristallisations multiples et rendent la purification du produit principal très difficile.

Par refroidissement de la solution alcoolique de la substance brute, on obtient :

1° Un premier dépôt d'aiguilles dures, bien distinctes, très légèrement colorées en jaune, qui, après plusieurs cristallisations, fondent à 107° :

Matière	$0^{gr},6063$
Chlorure d'argent	$1^{gr},5441$

ou, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6Cl^5.OCH^3$.
Cl	62,97	63,27

C'est de l'anisol pentachloré.

2° L'alcool mère abandonne ensuite d'autres aiguilles très blanches, fines et nacrées, fusibles à 61°-62° :

Matière	$0^{gr},5968$
Chlorure d'argent	$1^{gr},3830$

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6HCl^4.OCH^3$.
Cl	57,30	57,72

3° Le dépôt suivant est cristallisé en petites aiguilles très blanches, rayonnées, qui envahissent peu à peu les cris-

tallisations et déterminent la prise en masse ; elles fondent à 57°-58° :

Matière	$0^{gr},2656$
Chlorure d'argent	$0^{gr},6221$

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6HCl^4.OCH^3$.
Cl	57,91	57,72

4° Enfin, on obtient des gouttelettes huileuses qui restent longtemps en surfusion et d'où se séparent à la longue des aiguilles identiques aux deux dépôts précédents : ce sont des mélanges des dérivés tétra et trisubstitués plus riches que le précédent en trichloranisol.

Les deux cristallisations 2° et 3°, qui, du reste, représentent la majeure partie du produit total, constituent le tétrachloranisol : leur aspect, leur point de fusion sont si différents qu'on serait tenté de les considérer comme deux isomères (1). En réalité, ces deux dépôts constituent un seul et même anisol tétrachloré plus ou moins impur : les différences tiennent à une petite quantité, 6 pour 100 environ, d'anisol trichloré, qui s'accuse à peine à l'analyse, mais qu'on décèle en saponifiant par l'acide iodhydrique et séparant les deux phénols correspondants.

Je n'ai pas réussi à effectuer cette séparation directement pour les anisols : j'ai essayé de purifier ces corps par cristallisation dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'alcool glycériné, sans y réussir ; la distillation dans la va-

(1) Mais la constitution du dérivé tétrachloré $C^6HCl^4.OCH^3$ n'est pas compatible avec l'existence des deux isomères. Il est impossible d'admettre pour l'un des corps la formule $C^6H^2Cl^3.OCH^2Cl$ et pour l'autre $C^6HCl^4.OCH^3$, car tous deux sont obtenus à basse température et en présence de l'iode ; de plus, ils donnent l'un et l'autre par saponification le phénol tétrachloré.

peur d'eau, la rectification à l'air libre ou sous pression réduite ne donnent pas de meilleur résultat.

Le point de fusion reste constant comme s'il s'agissait d'un produit pur et défini ; l'analyse fournit des résultats identiques, concordant d'une façon satisfaisante avec la théorie. Ces faits sont fréquents dans la série des dérivés chlorés du phénol et de la benzine : ils ont donné lieu à de nombreuses discussions à propos des isomères ; quelquefois aussi, ils ont fait obstacle à la détermination exacte des points de fusion : ainsi, le trichloranisol fond à 60°, l'anisol tétrachloré à 100°, mais le mélange de ces deux corps fond à 61° ou à 57° ; il peut même rester liquide, suivant les proportions. Si l'on ajoute à du phénol tétrachloré, fusible à 152°, un peu de trichlorophénol fusible à 67°, les deux corps fondent à 67°.

M. Jungfleisch avait signalé cette particularité pour les dérivés de la benzine ; elle leur est commune avec ceux du phénol et de son éther méthylique.

Pour obtenir l'anisol tétrachloré pur, il faut saponifier les produits 1° et 2° par l'acide iodhydrique, séparer par cristallisation le phénol tétrachloré et chauffer à 120° son sel sodique avec l'iodure de méthyle.

L'analyse du tétrachloranisol a donné les résultats suivants :

I.	Matière	$0^{gr},3505$
	Chlorure d'argent	$0^{gr},8227$
II.	Matière	$0^{gr},2656$
	Chlorure d'argent	$0^{gr},6221$
III.	Matière	$0^{gr},1839$
	Chlorure d'argent	$0^{gr},4298$
IV.	Matière	$0^{gr},2811$
	Eau	$0^{gr},0513$
	Acide carbonique	$0^{gr},3513$
V.	Matière	$0^{gr},3531$
	Eau	$0^{gr},0592$
	Acide carbonique	$0^{gr},4435$

ou, en centièmes :

	Trouvé.				
	I.	II.	III.	IV.	V.
H.....	»	»	»	2,02	1,86
C.....	»	»	»	34,08	34,25
Cl.....	58,04	57,91	57,79	»	»

La théorie exige :

	Calculé pour $C^6HCl^4.OCH^3$.
H.....	1,62
C.....	34,14
Cl.....	57,72

La densité de vapeur a été déterminée à l'aide de l'appareil de V. Meyer, dans la diphénylamine, à 310° ; à cette température, le produit s'altère, et dans le tube on trouve de l'acide chlorhydrique libre : j'ai obtenu cependant un chiffre assez satisfaisant.

Matière.....	$0^{gr},1094$
Volume d'air dégagé.....	$10^{cc},8$
Hauteur barométrique (corr.).	$752^{mm},5$
Température.....	12°

ce qui donne :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6HCl^4.OCH^3$.
Densité.....	8,3	8,5

L'anisol tétrachloré est un corps blanc, bien cristallisé en fines aiguilles insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, solubles à chaud ; la présence d'autres dérivés chlorés de l'anisol augmente cette solubilité. Ce corps est très soluble dans l'éther, la benzine, le chloroforme et la plupart des dissolvants habituels. Il bout à 278° sous la pression de $745^{mm},85$ (corr.), le thermomètre

plongeant entièrement dans la vapeur; il se décompose en bouillant, noircit et dégage de l'acide chlorhydrique.

Quand il est pur, le tétrachloranisol fond à 100°, mais le mélange avec de l'anisol trichloré abaisse le point de fusion de 40°.

La soude à l'ébullition enlève un peu de chlore à l'anisol tétrachloré; l'acide sulfurique concentré ne l'attaque pas.

Dans le but d'obtenir le dérivé $C^6Cl^4(AzO^2).OCH^3$, j'ai fait agir à froid le mélange azoto-sulfurique sur l'anisol tétrachloré; la masse se colore en rouge et s'échauffe, du chlore se dégage; après quelques jours de contact à la température ordinaire, on trouve dans le ballon des paillettes jaunes, brillantes, volatiles sans fusion à 260°, insolubles à froid dans l'éther, le chloroforme, assez solubles à chaud dans l'alcool.

Ce corps réduit le permanganate, il est soluble dans la potasse avec une teinte brune : de cette solution, l'acide chlorhydrique précipite de fines aiguilles.

Si l'on fait dissoudre le composé primitif dans l'alcool chaud et qu'on ajoute une goutte d'aniline, la liqueur se colore en brun et laisse déposer des écailles bronzées fusibles vers 300° [chloranilanilide, $(C^6H^5AzH)^2C^6Cl^2O^2$]; toutes ces réactions sont celles du chloranile.

Matière.....	$0^{gr},3084$
Chlorure d'argent.....	$0^{gr},6969$

ou, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6Cl^4O^2$.
Cl.....	55,87	57,72

Le chloranile ainsi obtenu n'est pas pur, comme le montre l'analyse précédente; j'ai constaté qu'il contenait un peu d'azote, et qu'en brûlant il déflagrait légèrement par suite

de la présence d'une quinone chloronitrée, qui ne peut être que la trichloronitroquinone.

Le chloranile s'est formé suivant l'équation

$$\begin{aligned} &C^6HCl^4.OCH^3 + 10AzO^3H \\ &\quad = CO^2 + 7H^2O + 5Az^2O^4 + C^6Cl^4O^2. \end{aligned}$$

La présence d'un peu de trichloronitroquinone s'explique par la réaction

$$\begin{aligned} &C^6HCl^4.OCH^3 + 10AzO^3H \\ &\quad = C^6Cl^3(AzO^2)O^2 + CO^2 + Cl + 7H^2O + 5Az^2O^4. \end{aligned}$$

On n'obtient donc pas le dérivé nitré du tétrachloranisol ; en opérant à chaud, le résultat est le même.

Si l'on fait agir l'acide chlorhydrique gazeux et sec sur l'anisol tétrachloré porté à 230°, on ne le saponifie pas. En vase clos, l'acide chlorhydrique concentré agit lentement vers 170° ; au delà de 180°, l'attaque est plus rapide, mais les tubes scellés éclatent presque toujours : aussi vaut-il mieux se servir de l'acide iodhydrique.

Action de l'acide iodhydrique. — Le produit de l'action de l'acide iodhydrique étant un nouveau dérivé chloré du phénol, j'ai cru devoir préciser les conditions de cette réaction.

Chauffé pendant six heures à 145°-150°, avec de l'acide iodhydrique de densité voisine de 2, l'anisol tétrachloré donne un mélange de phénols chlorés et chloroiodés, d'où l'on ne retire avec peine qu'un peu de phénol chloré pur.

L'acide iodhydrique ordinaire, de densité 1,7, ne commence à réagir qu'à 127°-130°. Je me suis assuré que vers 80°-85° l'action est nulle, quelle que soit la durée. Vers 130°, le rendement en phénol chloré est de 40 à 50 pour 100, au bout de six heures de chauffe.

Voici les conditions qui m'ont paru les plus convenables pour préparer le tétrachlorophénol : on chauffe

pendant vingt heures, à 145°-148°, des tubes scellés contenant 6gr d'anisol tétrachloré pour 25gr d'acide iodhydrique ($d = 1,7$); le contenu des tubes est dissous à chaud dans la potasse et filtré pour séparer l'anisol inaltéré, qui peut être soumis de nouveau à l'action de l'acide iodhydrique.

La liqueur alcaline est précipitée par l'acide chlorhydrique ; on lave à l'eau le produit jusqu'à ce qu'il soit parfaitement blanc, puis on le dessèche sur des plaques poreuses : il ne doit pas renfermer trace d'iode.

V. — Tétrachlorophénol.

Pour préparer ce phénol à l'état de pureté, on éprouve les mêmes difficultés que pour purifier son éther méthylique ; ces difficultés s'accroissent même de ce fait que le tétrachlorophénol est extrêmement soluble dans l'alcool fort, l'éther, la benzine, le chloroforme, la plupart des dissolvants organiques ; l'alcool étendu le dissout assez bien à chaud, mais il l'abandonne à froid sous forme de gouttelettes liquides. La distillation n'aboutit pas non plus.

On a essayé de le purifier en faisant cristalliser ses dérivés (le sel ammoniacal, l'éther acétique) ; mais on ne parvient pas à le débarrasser des impuretés, qui continuent à cristalliser avec le produit principal.

Suivant qu'on saponifie l'anisol tétrachloré fondant à 57° ou à 61°, on obtient des produits fusibles à 63° ou 67°-68°. Ce dernier point de fusion est identique à celui du trichlorophénol ordinaire, qui, à l'état liquide, entraîne la liquéfaction immédiate du terme supérieur.

Le trichlorophénol existe en effet dans ce phénol tétrachloré impur, dont il abaisse la teneur en chlore.

Un produit bien cristallisé, fusible à 61°, a donné les résultats suivants :

Matière.....	0gr,1975
Chlorure d'argent.....	0gr,4822

ou, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6HCl^4.OH$.
Cl.....	60,37	61,20

Avec un autre échantillon (point de fusion, 67°), on a obtenu :

I.	Matière.....	$0^{gr},3494$
	Chlorure d'argent.....	$0^{gr},8581$
II.	Matière.....	$0^{gr},1644$
	Chlorure d'argent.....	$0^{gr},4042$

soit :

	Trouvé.		Calculé pour:
	I.	II.	$C^6HCl^4.OH$.
Cl.....	60,73	60,79	61,20

On parvient cependant à séparer un peu de tétrachlorophénol pur à l'aide de la ligroïne, soit par évaporation lente à chaud, soit en recueillant les premières aiguilles qui se déposent d'une solution saturée bouillante.

Cette purification est pénible à cause de la volatilité du dissolvant : les rendements sont très faibles.

Le tétrachlorophénol a donné à l'analyse les résultats suivants :

I.	Matière.....	$0^{gr},4895$
	Chlorure d'argent.....	$1^{gr},2140$
II.	Matière.....	$0^{gr},4037$
	Eau.....	$0^{gr},0416$
	Acide carbonique.....	$0^{gr},4618$

ce qui donne :

	Trouvé.	
	I.	II.
H.....	»	1,14
C.....	»	31,19
Cl.....	61,32	»

La théorie exige :

	Calculé pour $C^6HCl^4.OH$.
H.	0,86
C.....	31,03
Cl.....	61,20

Le tétrachlorophénol est cristallisé en aiguilles blanches, fusibles à 152° à l'état de pureté; 5 à 6 pour 100 de trichlorophénol abaissent le point de fusion vers 65°. Ces aiguilles sont insolubles dans l'eau, trop solubles dans les dissolvants habituels (alcool, éther, chloroforme, ligroïne) pour obtenir de belles cristallisations.

Le tétrachlorophénol ne se sublime pas aussi bien que le phénol trichloré ; il bout vers 278°, sous la pression de 754^{mm}, le thermomètre plongeant dans la vapeur ; à l'ébullition, il se colore en rouge, puis en brun, et dégage de l'acide chlorhydrique ; son odeur est spéciale, sa saveur est caustique, il provoque l'éternuement (1).

La solution alcoolique du phénol tétrachloré rougit énergiquement le papier de tournesol ; elle agit comme un acide sur la phtaléine du phénol, la cochenille, l'orangé 3 ; elle décompose les carbonates, surtout à chaud.

Avec les alcalis libres, le tétrachlorophénol se combine facilement et donne des dérivés bien cristallisés.

J'ai essayé sur le tétrachlorophénate d'ammoniaque l'action de quelques sels métalliques : les précipités ressemblent à ceux que donnent, dans les mêmes circonstances, les autres phénols chlorés.

Avec l'acétate de plomb, précipité blanc volumineux ; avec le sulfate de cuivre, beau précipité rouge brique,

---

(1) Le tétrachlorophénol n'est pas très toxique ; il ne faut pas moins de $0^{gr},10$ de sel sodique pour déterminer la mort d'un cobaye par voie d'injection hypodermique.

même dans les solutions très étendues ; ce précipité disparaît dans l'ammoniaque.

L'azotate d'argent donne un coagulum jaune intense, soluble dans l'ammoniaque et l'acide azotique.

Avec le chlorure mercurique, précipité blanc rosé ; avec le perchlorure de fer, précipité blanc verdâtre.

Le chlorure manganeux précipite en blanc, l'azotate de cobalt en rose.

J'ai préparé quatre de ces dérivés.

Sel ammoniacal. — On l'obtient en dissolvant du tétrachlorophénol dans l'ammoniaque assez concentrée ; il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud ; il cristallise en aiguilles groupées qui se colorent en rose par dessiccation ; il fond vers 170°, en dégageant de l'ammoniaque ; l'alcool le dissout ; comme le phénol, il provoque l'éternuement.

I. Matière	$0^{gr},2429$
Chlorure d'argent	$0^{gr},5639$
II. Matière	$0^{gr},3902$
Platine	$0^{gr},1374$

ce qui correspond à :

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$C^6HCl^4.OAzH^4$.
Cl	57,40	»	57,03
Az	»	5,02	5,62

Exposé à l'air libre, le sel perd de l'ammoniaque : ce qui explique les écarts de l'analyse précédente ; si l'on essaye d'évaporer sa solution aqueuse, elle abandonne du phénol ; elle n'est stable qu'en présence d'un excès de base.

Néanmoins, pour préparer les autres sels, il faut prendre du tétrachlorophénate d'ammoniaque cristallisé, le dissoudre dans l'eau tiède et se servir de la solution après en

avoir séparé par filtration le phénol, qui s'est partiellement précipité à chaud. Si la liqueur est alcaline, on ajoute quelques gouttes d'acide azotique et on filtre de nouveau. C'est pour n'avoir pas suivi cette marche qu'on a décrit des sels basiques de certains chlorophénols ou qu'on a considéré comme instables des sels qui, à l'état pur, ne s'altèrent pas.

Sel d'argent. — Obtenu par précipitation du tétrachlorophénate d'ammoniaque pur en *solution neutre* par l'azotate d'argent. C'est un sel jaune, amorphe, insoluble, qui se conserve très bien à la lumière, pourvú qu'il ne renferme pas un excès d'oxyde métallique, qui le colore en noir même dans l'obscurité (1).

L'alcool chaud ne le dissout pas ; l'ammoniaque et l'acide azotique le dissolvent. Pour doser l'argent dans ce composé, je l'ai calciné dans un creuset de porcelaine ; le chlorure d'argent formé fond et englobe du charbon ; il faut laisser refroidir, ajouter un petit fragment de zinc et un peu d'eau acidulée d'acide sulfurique ; au bout de quelques heures, il reste au fond du creuset une petite masse spongieuse d'argent métallique encore souillée de carbone ; on la sépare et, après l'avoir lavée à l'eau distillée, on la porte au rouge, il reste de l'argent pur.

Matière.....	$0^{gr},4635$
Argent.....	$0^{gr},1480$

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6HCl^4.OAg$.
Ag.....	31,93	32,15

(1) A. Fischer a décrit un sel d'argent du dichlorophénol qui s'altère rapidement ; mais l'analyse de ce dérivé lui a donné 51,22 pour 100 d'argent, au lieu de 40 qu'exige la théorie. (*Annalen der Ch. und Ph.*, Suppl. Band VII, p. 183.)

Sel de plomb. — La précipitation du tétrachlorophénate neutre d'ammoniaque par l'acétate neutre de plomb fournit une poudre blanche, amorphe, qui a donné à l'analyse :

Matière	$0^{gr},1507$
Sulfate de plomb	$0^{gr},0680$

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $(C^6HCl^4.O)^2Pb$.
Pb	30,81	30,94

Sel de cuivre. — C'est un sel insoluble, rouge brun, amorphe, qui, à l'état sec, a la couleur de la lie de vin ; on l'obtient en précipitant du tétrachlorophénate d'ammoniaque par du sulfate de cuivre. Dans le vide sur l'acide sulfurique, il retient 1,73 pour 100 d'eau qu'il perd à 110°-120° ; la formule $(C^6HCl^4.O)^2Cu + \frac{1}{2}H^2O$ exigerait 1,68.

Après dessiccation complète à l'étuve, il a donné à l'analyse :

Matière	$0^{gr},2491$
Oxyde de cuivre	$0^{gr},0373$

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $(C^6HCl^4.O)^2Cu$.
Cu	11,96	12,08

Le tétrachlorophénate de cuivre est peu soluble dans l'alcool.

Le tétrachlorophénol est très soluble dans le chlorure d'acétyle, mais c'est là une simple action physique ; car même à chaud l'attaque n'a pas lieu, et, en versant le mélange dans l'eau, on récupère le tétrachlorophénol inaltéré.

Pour obtenir le dérivé acétylé, on fait bouillir pendant deux heures au réfrigérant ascendant le phénol tétrachloré avec un excès d'anhydride acétique et d'acétate de sodium fondu. Le produit de la réaction est versé dans l'eau, on le lave, puis on le dissout dans l'alcool chaud additionné de noir animal, pour le décolorer.

Par refroidissement, on obtient l'éther acétique du tétrachlorophénol, $C^6HCl^4.O.C^2H^3O$.

Ce sont de belles aiguilles blanches, bien cristallisées, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool. La potasse concentrée ne les attaque pas à froid : à chaud, après quelques instants d'ébullition, la réaction a lieu violemment avec projection de matière : on trouve dans la liqueur de l'acétate et du tétrachlorophénate de potassium.

La soude alcoolique bouillante enlève un peu de chlore à l'anisol tétrachloré.

L'acide sulfurique est sans action.

Il n'en est pas de même de l'acide azotosulfurique, qui attaque vivement. La masse s'échauffe et se colore en rouge : au bout de quelques jours de contact, on peut en retirer des écailles jaunes de chloranile

$$C^6HCl^4.OH + 4AzO^3H = 3H^2O + 2Az^2O^4 + C^6Cl^4O^2.$$

En faisant varier la température et la durée du contact, je n'ai pu obtenir de dérivé nitré.

Au contact de l'iodure de méthyle et de l'alcool méthylique, à 120°, en tube scellé, le tétrachlorophénol donne le tétrachlorophénate de méthyle qui n'est autre que l'anisol tétrachloré étudié plus haut :

$$C^6HCl^4.ONa + CH^3I = NaI + C^6HCl^4.OCH^3.$$

Les rendements sont théoriques.

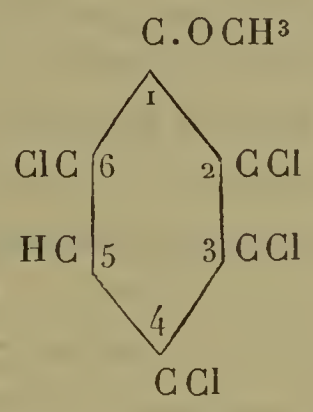
Chauffé à 120°, pendant seize heures, avec de l'anhydride phtalique et de l'acide sulfurique, ce phénol ne donne pas de phtaléine.

Le mode de préparation du tétrachlorophénol et de l'anisol correspondant ne laisse aucun doute sur la constitution de ces composés. Ils dérivent du trichlorophénol :

$$C^6H^2Cl^3.OH\,(OH:Cl:Cl:Cl:Cl = 1.2.4.6);$$

par conséquent, la formule du phénol tétrachloré doit être

$$C^6HCl^4.OH\,(OH:Cl:Cl:Cl:Cl = 1.2.3.4.6)$$



Ce dérivé complète la série des phénols chlorés, dont le quatrième terme était inconnu.

Benedikt [1], il est vrai, avait préparé un corps en

$$C^6H^2Cl^4O,$$

en chlorant le trichlorophénol en présence de l'acide chlorhydrique, mais ce composé n'est pas un phénol tétrachloré normal ; Benedikt lui assigne la formule

$$C^6H^2Cl^3.OCl,$$

le considérant comme un chlorure de trichlorophénol ; il se distingue par les propriétés suivantes du composé que j'ai étudié :

Il fond à 119°, au lieu de 152°.

La solution concentrée de potasse le colore en bleu, tandis que le tétrachlorophénol se dissout sans se colorer dans la potasse à 50 pour 100.

Le corps préparé par Benedikt est décomposé par les

---

[1] BENEDIKT, *Monatshefte für Chem.*, t. V, p. 233.

alcalis, avec formation de trichlorophénol, sans donner de tétrachlorophénate.

Enfin le phénol tétrachloré décrit ci-dessus a été préparé à partir d'un éther méthylique, ce qui achève de définir sa constitution.

VI. — Anisol pentachloré.

Ce composé a été obtenu par Weber et Wolf [1], en méthylant par les voies ordinaires le pentachlorophénol préparé par l'action de la glycérine et de la soude sur le chlorure de Julin, à 250°-280°. On a vu plus haut qu'il se forme directement par la chloruration de l'anisol en même temps que le dérivé tétrachloré ; sa faible solubilité dans l'alcool froid permet de le retirer des premiers dépôts ; par des cristallisations successives dans l'alcool additionné d'un peu de benzine, on élève progressivement son point de fusion, qui de 90° se fixe à 107°.

A l'analyse on a obtenu les résultats suivants :

I.	Matière	$0^{gr},2482$
	Chlorure d'argent	$0^{gr},6331$
II.	Matière	$0^{gr},6063$
	Chlorure d'argent	$1^{gr},5461$
III.	Matière	$0^{gr},3750$
	Eau	$0^{gr},0398$
	Acide carbonique	$0^{gr},4101$
IV.	Matière	$0^{gr},4767$
	Eau	$0^{gr},0618$
	Acide carbonique	$0^{gr},5290$

soit, en centièmes :

	Trouvé.			
	I.	II.	III.	IV.
H	»	»	1,17	1,44
C	»	»	29,82	30,26
Cl	63,07	63,05	»	»

[1] Weber et Wolf, *Berichte der d. chem. Gess.*, t. XVIII, p. 336.

La théorie exige :

	Calculé pour $C^6Cl^5.OCH^3$.
H	1,06
C	29,94
Cl	63,27

L'anisol pentachloré est bien cristallisé en belles aiguilles dures qui peuvent être très longues ; il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, plus soluble à chaud ; la benzine, l'éther, le chloroforme le dissolvent bien ; je n'ai pu obtenir de cristaux mesurables de ces diverses solutions.

Ce corps fond à 107° et bout en se décomposant à 289° sous la pression de 745^{mm}, le thermomètre plongeant entièrement dans la vapeur.

J'ai essayé de déterminer sa densité de vapeur, mais dans la diphénylamine, à 310°, il se volatilise très mal et s'altère; dans la vapeur de mercure, à 360°, il donne un volume considérable d'air déplacé, le contenu du tube de V. Meyer rougit le tournesol et accuse une décomposition profonde.

Action de l'acide iodhydrique. — Saponifié par l'acide iodhydrique à 150°, en vase clos, l'anisol pentachloré donne un produit noir d'où l'on peut séparer par la potasse le pentachlorophénol connu, corps qui cristallise de la ligroïne en aiguilles de saveur piquante et caustique; comme le phénol tétrachloré, c'est un sternutatoire énergique.

J'ai constaté que la soude alcoolique bouillante n'attaquait pas sensiblement ce composé ; c'est à peine si, après une ébullition de plusieurs minutes, l'azotate d'argent donne un trouble perceptible.

Le pentachlorophénol fond à 189°; les auteurs donnent le point de fusion 186°-187°; il bout en s'altérant vers 309°-310° sous la pression de $754^{mm},3$.

Matière	$0^{gr},3323$
Chlorure d'argent	$0^{gr},8875$

ou, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6Cl^5.OH$.
Cl	66,03	66,60

Action de l'acide sulfurique fumant. — Si l'on verse sur de l'anisol pentachloré, réduit en poudre, quelques gouttes d'acide sulfurique fumant, très riche en anhydride (acide solide à la température ordinaire), la masse décrépite et se colore en bleu violet intense; l'addition d'eau décolore instantanément la liqueur, et il reste des flocons cristallisés d'une substance que nous étudierons plus loin, le perchlorodioxydiphénylène, $\begin{matrix} C^6Cl^4O \\ | \qquad | \\ C^6Cl^4O \end{matrix}$, corps bien cristallisé insoluble dans presque tous les dissolvants, et fusible au delà de 300°; ce corps a sans doute pris naissance d'après une réaction analogue à celle-ci :

$$\begin{matrix} C^6Cl^5.OCH^3 \\ C^6Cl^5.OCH^3 \end{matrix} = 2CH^3Cl + \begin{matrix} C^6Cl^4O \\ | \qquad | \\ C^6Cl^4O \end{matrix}.$$

Le perchlorodioxydiphénylène se forme également par l'ébullition prolongée du pentachlorophénol (¹) :

$$\begin{matrix} C^6Cl^5.OH \\ C^6Cl^5.OH \end{matrix} = 2HCl + \begin{matrix} C^6Cl^4O \\ | \qquad | \\ C^6Cl^4O \end{matrix}.$$

(¹) Merz et Weith, *Berichte der d. chem. Gess.*, t. V, p. 461.

Il existe fort peu de composés organiques dont on ait préparé la série complète des dérivés de substitution : et, si jusqu'ici on n'a pas réussi à relier les constantes physiques des produits substitués par des lois suffisamment précises, c'est aux lacunes, qui dans la plupart des séries empêchent toute comparaison, qu'il faut attribuer les difficultés.

J'ai essayé d'établir quelques rapprochements entre les constantes physiques des dérivés chlorés de la benzine, du toluène, du phénol et de l'anisol, en comparant, bien entendu, les termes de constitution analogue, au double point de vue de leur fusibilité et de leur ébullition. Ces rapprochements sont intéressants ; il ne s'en dégage aucune loi bien nette, mais peut-être serviront-ils plus tard à établir des règles précises, quand on disposera de faits plus nombreux.

M. Jungfleisch (1) a signalé les relations qui existent entre les points d'ébullition de la benzine et du toluène.

Dans les mêmes séries, on obtient :

Série de la benzine.

	P. E.	Différences.
C^6H^6	80°	
		53°
C^6H^5Cl	133°	
		39°
$C^6H^4Cl^2(1.4)$	172°	
		41°
$C^6H^3Cl^3(1.2.4)$	213°	
		33°
$C^6H^2Cl^4(1.2.4.6)$	246°	
		30°
C^6HCl^5	276°	
		50°
C^6Cl^6	326°	

Série du toluène.

	P. E.	Différences.
$C^6H^5.CH^3$	111°	
		49°
$C^6H^4Cl.CH^3(1.4)$	160°	
		34°
$C^6H^3Cl^2.CH^3(1.2.4)$	194°	
		46°
$C^6H^2Cl^3.CH^3$	240°	
		36°
$C^6HCl^4CH^3$	276°	
		25°
$C^6Cl^5.CH^3$	301°	

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XV, p. 311.

La moyenne des différences est 42° pour la série de la benzine et 38° pour celle du toluène; même en ne tenant pas compte des irrégularités du premier et du dernier terme, on n'observe pas de loi bien apparente pour les termes moyens de substitution; cependant, les irrégularités sont de même ordre dans les deux séries voisines entre les dérivés mono, di, tri et tétrachlorés.

Ces Tableaux peuvent servir de terme de comparaison, si l'on veut étudier les points d'ébullition dans les deux séries du phénol et de son éther méthylique.

Série du phénol.

	P. E.	Différences.
$C^6H^5.OH$	180°	
		37°
$C^6H^4Cl.OH(1.4)$	217°	
		7°
$C^6H^3Cl^2.OH(1.2.4)$	210°	
		34°
$C^6H^2Cl^3.OH(1.2.4.6)$	244°	
		34°
$C^6HCl^4.OH(1.2.3.4.6)$	278°	
		31°
$C^6Cl^5.OH$	309°	

Série de l'anisol.

	P. E.	Différences.
$C^6H^5.OCH^3$	155°	
		45°
$C^6H^4Cl.OCH^3(1.4)$	200°	
		32°
$C^6H^3Cl^2.OCH^3(1.2.4)$	232°	
		8°
$C^6H^2Cl^3.OCH^3(1.2.4.6)$	240°	
		28°
$C^6HCl^4.OCH^3(1.2.3.4.6)$	278°	
		11°
$C^6Cl^5.OCH^3$	289°	

La moyenne de ces différences est de 26° pour la série du phénol et de 27° pour celle de l'anisol; le point d'ébullition du dichlorophénol présente une anomalie, il est moins élevé que celui du terme inférieur; dans la série de l'anisol les dérivés di et trichlorés bouillent à 8° près; on observe du reste moins de régularité dans l'élévation graduelle des points d'ébullition des anisols chlorés.

Un fait se dégage plus nettement que les autres : dans les séries parallèles, les produits de substitution ont des

points d'ébullition de plus en plus voisins, sauf pour le dernier terme; ainsi les phénols tri et tétrachlorés bouillent presque en même temps que leurs éthers méthyliques. On peut faire une observation analogue pour les benzines et les toluènes tri et tétrachlorés, pour les toluènes et les anisols, etc.

Il est plus difficile d'établir des rapprochements entre les points de fusion : ils s'élèvent généralement à mesure que le produit primitif est de plus en plus modifié par substitution.

Mais cette règle a beaucoup d'exceptions; en outre, il suffit d'une trace d'impureté pour modifier considérablement les points de fusion; c'est peut-être là une cause de leur irrégularité apparente.

Pour la benzine [1], les dérivés de substitution impaire offrent une différence constante de 57° dans leur point de fusion; pour les dérivés pairs, cette différence est 86°; mais ces relations ne se retrouvent plus dans la série du toluène, ni dans celle de l'aniline, du phénol ou de l'anisol.

Pour ces deux derniers corps, voici les points de fusion de leurs dérivés chlorés :

	Phénol.	Anisol correspondant.
$C^6H^5.OH$	40°	Liquide
$C^6H^4Cl.OH$ (1.4)	37°	Liquide
$C^6H^3Cl^2.OH$ (1.2.4)	43°	27°
$C^6H^2Cl^3.OH$ (1.2.4.6)	67°	60°
$C^6HCl^4.OH$ (1.2.3.4.6)	152°	100°
$C^6Cl^5.OH$	189°	108°

Dans les deux séries, les points de fusion s'élèvent avec le degré de substitution : les phénols chlorés sont moins

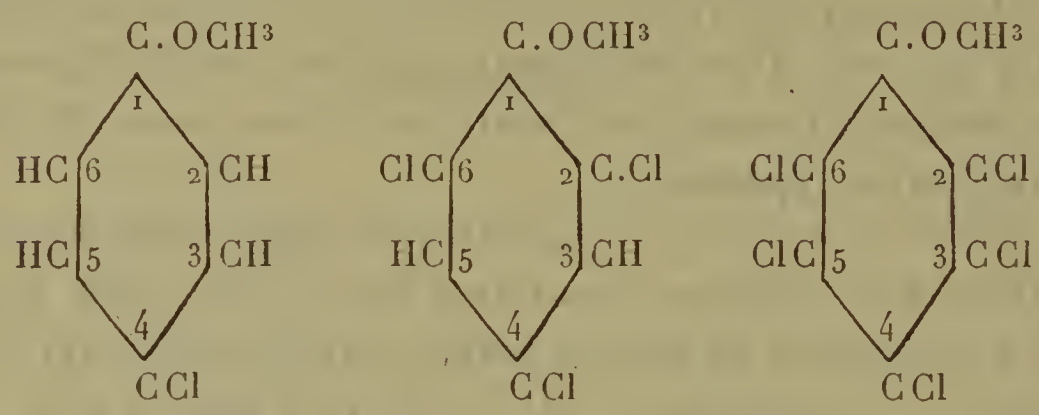
---

(1) JUNGFLEISCH, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XV, p. 317.

fusibles que leurs éthers méthyliques; mais la loi de ces variations, si elle existe, n'est pas apparente.

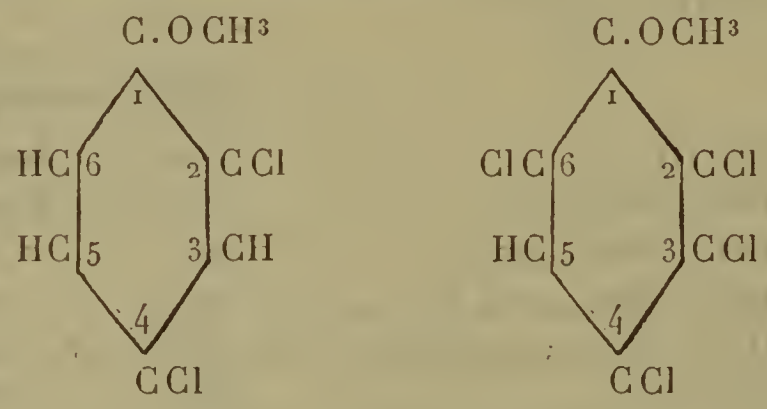
La stabilité comparée des chloranisols en présence des alcalis donne lieu à des observations assez intéressantes. Sur les cinq dérivés que j'ai obtenus, trois sont inattaquables à l'ébullition par la soude alcoolique : ce sont les termes de substitution impairs; deux cèdent du chlore à l'alcali : les dérivés pairs.

Les composés qui résistent à l'action de la potasse présentent la constitution suivante :



Tous sont symétriques par rapport à la ligne 1.4.

Le di et le tétrachloranisol sont au contraire dissymétriques par rapport au même axe



Ces deux derniers corps se distinguent d'ailleurs des trois autres par une stabilité moindre; de plus, leur formation est toujours accompagnée de la formation d'une quantité notable de termes voisins, ce qui n'a pas lieu pour les substitués impairs, surtout pour le trichloranisol.

SECONDE PARTIE.

Dans l'anisol $C^6H^5.OCH^3$, on peut remplacer un à un tous les atomes d'hydrogène du noyau par un atome de chlore; c'est à l'étude des produits chlorés ainsi obtenus qu'a été consacrée la première Partie de ce travail.

Quant à la chaîne latérale, on ne peut la chlorer à l'ébullition, comme on le fait pour le toluène; car, à cette température, l'acide chlorhydrique naissant saponifierait l'éther méthylique pour donner des phénols chlorés.

I. — Action du chlore sur l'anisol au soleil.

J'ai essayé cependant dans deux opérations de faire agir le chlore au soleil : dans ces conditions, le toluène donne du chlorure de benzyle $C^6H^5.CH^2Cl$; même à froid (1), l'anisol devrait fournir le composé $C^6H^5.OCH^2Cl$ ou $CH^2 \begin{cases} Cl \\ OC^6H^5 \end{cases}$ qui serait la chlorophényline du méthylène-glycol.

Dans 54^{gr} d'anisol exposés en plein soleil (2), j'ai dirigé un courant de chlore assez rapide; l'attaque est très vive, la température s'élève jusqu'à 95°; on a arrêté le courant gazeux quand le liquide a augmenté du tiers de son poids primitif, puis on a lavé à l'eau, séché et distillé sous pression réduite (3^{cm} à 4^{cm} de mercure). Le produit qui passe à la distillation se décompose partiellement en dégageant de l'acide chlorhydrique. J'ai déjà signalé ce fait à propos des chloranisols obtenus à froid : ce qui ferait admettre l'existence d'un composé chloré instable dont le chlore serait fixé sur la chaîne latérale. Malgré de nombreuses tenta-

(1) Schramm, *Berichte der d. chem. Gess.*, t. XVIII, p. 608.
(2) Un thermomètre placé au soleil marquait 50°.

tives, je n'ai pas réussi à isoler ce corps décomposable sous pression réduite et ne se formant jamais qu'en petite quantité.

La presque totalité du produit de l'opération précédente résiste en effet à l'action des alcalis ; le liquide ainsi obtenu passe à la distillation dans quatre degrés vers 200° ; il a été identifié par le dosage du chlore et par toutes ses propriétés avec l'anisol monochloré décrit, $C^6 H^4 Cl. OCH^3$.

La potasse à 10 pour 100 ne lui enlève pas de chlore, même après six heures d'ébullition.

J'ai obtenu les mêmes résultats en versant goutte à goutte 15^{gr} d'anisol dans un ballon de $13^{lit},5$ plein de chlore et exposé au soleil ; les deux corps réagissent énergiquement, le contenu du ballon se décolore et, après refroidissement, en lavant le ballon à l'eau, on entraîne 20^{gr} environ d'un liquide huileux qui a présenté toutes les propriétés de l'anisol monochloré ordinaire ([1]).

Dans une autre série d'opérations, j'ai soumis l'anisol à l'action du chlore en présence de quelques agents chlorurants : je vais résumer le résultat de ces expériences.

II. — Action du chlore sur l'anisol bouillant en présence de l'iode.

L'action du chlore sur l'anisol à froid ou vers 60°, en présence d'un peu d'iode, permet d'obtenir la série régulière des dérivés chlorés ; mais si l'on dirige un courant de chlore dans de l'anisol maintenu à une température inférieure de quelques degrés à son point d'ébullition et additionné de 2 ou 3 centièmes d'iode, l'anisol éprouve une modification plus profonde : il perd le groupement méthoxylé et se transforme en benzine.

Dans une expérience, j'ai fait passer à travers 108^{gr}

([1]) Je me propose de revenir sur ces réactions pour en faire une étude spéciale.

d'anisol additionnés de $2^{gr},50$ d'iode et chauffés graduellement d'abord vers 60°, puis vers 230°, un courant de chlore fourni par une charge de 10^{kg} d'acide sulfurique, $2^{kg},280$ d'eau, $3^{kg},840$ de sel marin et $3^{kg},200$ de bioxyde de manganèse. L'absorption, d'abord énergique, se ralentissait de plus en plus; j'ai arrêté l'opération quand un échantillon du produit se solidifiait dans l'eau froide. Après lavages à l'eau alcaline et à l'eau pure, on obtient une masse blanche peu soluble dans l'alcool bouillant, mais très soluble dans un mélange à volumes égaux d'alcool et de benzine.

1° Par refroidissement on obtient de fines aiguilles qui, après plusieurs cristallisations, présentent toutes les propriétés du chlorure de Julin; elles fondent à 220° (point de fusion de la benzine hexachlorée, 226°) et donnent à l'analyse les résultats suivants :

I.	Matière	$0^{gr},2518$
	Chlorure d'argent	$0^{gr},7562$
II.	Matière	$0^{gr},3107$
	Chlorure d'argent	$0^{gr},9384$

soit, en centièmes :

	Trouvé.		Calculé pour C^6Cl^6.
	I.	II.	
Cl	74,26	74,68	74,73

2° Puis, se déposent de grosses aiguilles nacrées qu'il est difficile d'obtenir complètement blanches; après plusieurs cristallisations dans l'alcool, elles ont été identifiées par leur point de fusion, 87°, et le dosage du chlore avec la benzine pentachlorée.

Matière	$0^{gr},6333$
Chlorure d'argent	$1^{gr},8109$

ou, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C^6Cl^5H.
Cl	70,70	70,85

3° On obtient une petite quantité d'un corps cristallisé en aiguilles nacrées, groupées ensemble, très peu solubles dans l'alcool bouillant, fusibles à 136°.

Matière	$0^{gr},2411$
Chlorure d'argent	$0^{gr},6369$

en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^2Cl^4$.
Cl	65,32	65,74

C'est la benzine tétrachlorée symétrique, dont le point de fusion est 138°, $C^6H^2Cl^4$ (Cl : Cl : Cl : Cl : = 1.2.4.5).

4° Par évaporation de l'alcool mère qui avait abandonné les corps précédents, j'ai obtenu une huile qui, séchée, a passé à la distillation entre 247° et 250°. Dans le ballon reste un liquide goudronneux qui ne tarde pas à se prendre en masse : il se dissout dans la benzine bouillante, et par refroidissement du chlorure de Julin se dépose encore impur, car il fond vers 200°.

Quant au liquide incolore qui a passé, on le refroidit vers 0°, il se prend en une masse blanche qui se liquéfie de nouveau vers 4° ou 5° : il reste cependant quelques cristaux, qui, séparés et desséchés rapidement fondent vers 130° : c'est de la tétrachlorobenzine symétrique $C^6H^2Cl^4$.

Le produit resté liquide a fourni à l'analyse des résultats intermédiaires entre les benzines tri et tétrachlorées.

Matière	$0^{gr},5524$
Chlorure d'argent	$1^{gr},3499$

en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^2Cl^4$.	Calculé pour $C^6H^3Cl^3$.
Cl.....	60,42	65,74	58,67

C'est un mélange de 75 pour 100 environ de benzine trichlorée et de 25 pour 100 de tétrachlorobenzine : je n'ai pas poussé plus loin la séparation, à cause des phénomènes de surfusion signalés par M. Jungfleisch [1] pour la série des benzines chlorées et qu'on retrouve du reste dans la série de chlorophénols et de leurs éthers méthyliques.

A une température voisine de leur point d'ébullition, les anisols chlorés se transforment donc en chlorobenzines, sous l'influence d'un excès de chlore et en présence de quelques centièmes de chlorure d'iode. Les phénols se comportent de même : le pentachlorure de phosphore agit sur le dichlorophénol (1.2.4) pour donner la trichlorobenzine (1.2.4)

$$C^6H^3Cl^2.OH + PCl^5 = POCl^3 + HCl + C^6H^3Cl^3.$$

Daccomo a observé une réaction analogue, en faisant agir le perchlorure de fer sur le trichlorophénol ordinaire, $C^6H^2Cl^3.OH$ (OH : Cl : Cl : Cl : = 1.2.4.6)

$$6C^6H^2Cl^3.OH + Fe^2Cl^6 = 3H^2O + Fe^2O^3 + C^6H^2Cl^4.$$

Le chlorure d'iode doit agir de même; le chlore fourni par l'un ou l'autre de ces agents chlorurants, remplace l'oxhydrile; la Chimie organique offre un grand nombre d'exemples de cet ordre de faits.

Mais, pour l'anisol, il était intéressant de rechercher si la présence du groupement OCH^3 ne donnait pas à la mo-

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XV, p. 265.

lécule une stabilité particulière et, dans la négative, de déterminer le mode et les produits de décomposition.

Pour cela, dans 100^{gr} d'anisol additionnés de 2^{gr} d'iode et chauffés au bain d'huile vers 150°, j'ai dirigé un courant de chlore; les produits gazeux de la réaction traversaient deux flacons laveurs contenant de la benzine pour retenir le chlore, puis une solution ammoniacale d'un sel barytique. Cette solution se trouble et abandonne un dépôt abondant de carbonate de baryte ([1]).

A la fin de l'opération, la benzine des flacons laveurs, légèrement chauffée, dégage de l'acide chlorhydrique; on perçoit également dans les flacons l'odeur suffocante de l'oxychlorure de carbone : c'est ce gaz qui a déterminé au sein de la liqueur barytique le précipité de carbonate.

En négligeant les termes intermédiaires, la réaction du chlore sur l'anisol bouillant en présence du chlorure d'iode peut donc être représentée par l'équation

$$C^6H^5.OCH^3 + 16Cl = CCl^6 + COCl^2 + 8HCl.$$

Une réaction secondaire a lieu en même temps; car, en recueillant les produits volatils dans une lessive alcaline, j'ai obtenu 1^{cc} environ d'une huile incolore qui donnait avec l'aniline et la potasse alcoolique l'odeur caractéristique de la phénylcarbylamine; c'était du perchlorométhane, formé suivant la réaction

$$C^6H^5.OCH^3 + 16Cl = C^6Cl^6 + 6HCl + CCl^4 + H^2O.$$

Cette réaction n'intéresse qu'une faible proportion du produit : je n'ai recueilli que 1^{cc} de tétrachlorure de carbone sur 54^{gr} d'anisol mis en expérience.

([1]) Le bioxyde de manganèse qui servait à préparer le chlore ne contenait pas trace de carbonates.

III. — Action du chlore sur l'anisol additionné de trichlorure d'antimoine.

Les agents de chloruration n'agissent pas tous de la même façon sur l'anisol.

A l'ébullition et en présence du trichlorure d'iode, l'oxygène se sépare du noyau avec le carbone de la chaîne latérale; au contraire, vers 60° ou 65° et en présence de 2 pour 100 de trichlorure d'antimoine, l'anisol se saponifie et donne du phénol, le groupement méthylique est simplement substitué.

Dans une expérience, j'ai fait passer à travers l'anisol contenant du trichlorure d'antimoine du chlore en excès dégagé par une charge de $5^{kg},580$ préparée suivant les proportions de Frésénius.

Le produit de la réaction est coloré en jaune orangé; on le lave à l'eau chargée d'acide chlorhydrique pour enlever l'antimoine, puis à l'eau pure; après dessiccation, on le dissout dans l'éther de pétrole bouillant, additionné de noir animal. Il cristallise en aiguilles encore colorées, fusibles à 189°; le point de fusion, indiqué par Merz et Weith [1], est 186°-187°. Ce corps a une saveur caustique; ses vapeurs provoquent l'éternuement; les cristaux se dissolvent dans la soude et à chaud dans l'ammoniaque; par refroidissement on recueille de belles aiguilles parfaitement blanches des combinaisons sodique ou ammoniacale de ce composé, qui n'est autre que le pentachlorophénol, comme l'a prouvé le dosage du chlore.

C'est du reste par l'action du chlore sur le phénol, en présence du trichlorure d'antimoine, que Merz et Weith ont préparé ce corps, déjà obtenu par Erdmann, Laurent et M. Schützenberger.

---

[1] *Berichte der d. chem. Gess.*, t. V, p. 458.

L'anisol a été chloré et saponifié en même temps :

$$C^6H^5.OCH^3 + 16Cl = C^6Cl^5.OH + 7HCl + CCl^4.$$

Dans ces réactions de surchloruration, les produits sont constamment en présence d'un excès de chlore qui se substitue à tous les hydrogènes du noyau et de la chaîne latérale.

IV. — Action du chlore sur l'anisol en présence du pentachlorure d'antimoine.

Dans une série d'expériences entreprises pour étudier l'action du chlore sur l'anisol à haute température et en présence d'agents chlorurants énergiques, on avait additionné 30^{gr} d'anisol de 6^{gr} de pentachlorure d'antimoine, puis dirigé dans le mélange, chauffé vers 80° au bain-marie, un courant de chlore. La masse ne tarde pas à former un goudron épais qui se solidifie et qu'on chauffe à feu nu à la fin de l'opération, pour faciliter le passage du chlore. Quand l'expérience a duré deux heures, on casse le ballon, on épuise le contenu par l'acide chlorhydrique, puis par l'eau ; le résidu fortement coloré abandonne à un mélange d'alcool et de benzine des paillettes jaunes, volatiles sans fusion, solubles dans la potasse, offrant toutes les propriétés du chloranile ; il reste une poudre jaune, fusible au delà de 300° et insoluble dans la plupart des dissolvants habituels. Les xylènes bouillants enlèvent cette matière et l'abandonnent cristallisée en fines aiguilles : je l'ai identifiée avec le perchlorodioxydiphénylène qui sera étudié plus loin.

Cette expérience préliminaire établit qu'à partir de l'anisol C^7H^8O, sans intervention du reste d'oxygène ou de corps oxygénés, on obtient à haute température, en présence du chlore et du chlorure d'antimoine, un composé $C^6Cl^4O^2$, renfermant 2 molécules d'oxygène, l'une d'entre

elles étant substituée à un des atomes de chlore du composé primitif.

J'ai étudié plus attentivement cette réaction pour en saisir le mécanisme : 100^{gr} d'anisol ont été additionnés de 3^{gr} de perchlorure d'antimoine; le liquide décrépite et se colore en noir; on le chauffe au bain d'huile à 100°-110°, et l'on y dirige un courant lent de chlore jusqu'à ce que lamasse, d'abord colorée en rouge intense, ait pris l'aspect et la consistance d'un goudron visqueux. On verse le produit dans l'eau légèrement acidulée, on le lave et on l'étale sur des aires en plâtre pour le débarrasser d'une huile qui le souille et le rend pâteux; après cinq à six jours, on obtient un gâteau solide de couleur jaune, d'odeur analogue à celle des quinones chlorées : cette matière est peu soluble dans l'alcool bouillant, mais elle se dissout très bien dans un mélange chaud d'alcool et de benzine; par refroidissement, on obtient de grosses aiguilles prismatiques jaunes, déjà mesurables, qui ont donné à l'analyse les résultats suivants :

I.	Matière	$0^{gr},5788$
	Chlorure d'argent	$1^{gr},6505$
II.	Matière	$0^{gr},3646$
	Chlorure d'argent	$1^{gr},0413$
III.	Matière	$0^{gr},3296$
	Eau	$0^{gr},0062$
	Acide carbonique	$0^{gr},2832$
IV.	Matière	$0^{gr},3491$
	Eau	$0^{gr},0047$
	Acide carbonique	$0^{gr},3051$

ou, en centièmes :

	Trouvé.			
	I.	II.	III.	IV.
H	»	»	0,20	0,14
C	»	»	23,43	23,83
Cl	70,51	70,62	»	»

La théorie exige :

	Calculé pour C^6Cl^6O.
H	0,00
C	23,92
Cl	70,76

Ce corps a déjà été obtenu par Langer [1], en faisant agir le chlore sur la pentachloraniline en solution dans l'acide acétique cristallisable; cet auteur avait obtenu à l'analyse les proportions suivantes :

	Trouvé.	Théorie pour C^6Cl^6O.
H	0,40	0,00
C	24,23	23,92
Cl	70,91	70,76

Langer a signalé ce dérivé, en ajoutant qu'il dégageait du chlore à chaud; qu'il était décomposé à l'ébullition par l'alcool; que la potasse ne le dissolvait pas; enfin que, sous l'influence de l'étain et de l'acide chlorhydrique, il régénérait le pentachlorophénol. J'ai repris l'étude de ce composé : je vais en exposer les résultats.

Le composé C^6Cl^6O fond à 107°; Langer a indiqué 106° comme point de fusion; il est insoluble dans l'eau, assez peu soluble dans l'alcool, très soluble dans la benzine et le chloroforme. Il est bien cristallisé en aiguilles ou en prismes colorés en jaune [2]; mais, par des cristallisations successives, on obtient des cristaux presque incolores, mais moins beaux; par évaporation lente de sa solution chloroformique abandonnée plusieurs jours dans des bal-

---

(1) *Annalen der Chem. und Ph.*, t. CCXV, p. 122.

(2) Quand on pulvérise ces cristaux au mortier d'agate, ils s'électrisent fortement.

lons ouverts, on obtient de gros prismes, que M. Morel a examinés :

« Ces cristaux appartiennent au système quadratique et se présentent ordinairement en prismes plus longs que larges, portant les faces d'un octaèdre surbaissé sur les faces latérales les plus longues, ce qui dissimule leur symétrie cristallographique, qui n'est décelée que par la mesure des angles. Ils sont formés, en somme, par le prisme primitif m, surmonté de l'octaèdre $b\frac{1}{2}$ provenant d'une modification sur les arêtes basiques.

» La mesure des angles a donné les résultats que voici :

	Mesuré.	Calculé.
$m : m$	90°	»
$m : b\frac{1}{2}$	111°25′	»
$b\frac{1}{2} : b\frac{1}{2}$	150°	150°4′ (sur a)

» Le rapport des axes est

$$a : c = 1000 : 0,2799. \text{ »}$$

On peut se demander si ces cristaux renferment ou non de l'hydrogène : la moyenne des résultats de Langer et des analyses que j'ai effectuées donne :

		Calculé pour	
	Trouvé.	$C^6Cl^6.OH$.	C^6Cl^6O.
H	0,25	0,33	0,0
C	23,83	23,84	23,92
Cl	70,68	70,52	70,76

D'après les dosages, il est difficile de se prononcer entre les deux formules, mais les propriétés chimiques de ce composé, la formation du chlore libre par la chaleur seule concordent mieux avec la formule C^6Cl^6O ; tandis que le pentachlorophénol est de saveur caustique et poivrée, le dé-

rivé hexachloré est insipide; il ne réagit pas sur le tournesol, l'eau ne l'attaque pas, car, après quelques minutes d'ébullition, le liquide ne donne avec l'azotate d'argent qu'un trouble à peine perceptible.

La solution aqueuse et concentrée de potasse réagit sur le produit bien pulvérisé ; elle le dissout en le colorant en rouge, mais au bout de quelques instants seulement : la réaction est accompagnée d'une élévation de température, on constate dans la liqueur alcaline la présence de l'acide hypochloreux. De plus, traitée par un excès d'acide, cette solution laisse précipiter un corps blanc qui, après cristallisation dans la ligroïne, fond vers 186° et présente toutes les propriétés du pentachlorophénol.

La réaction a donc lieu suivant l'équation

$$C^6Cl^6O + 2KOH = C^6Cl^5.OK + ClOK + H^2O.$$

A l'ébullition, la potasse aqueuse attaque plus rapidement le phénol hexachloré : la réaction est totale et immédiate quand on fait tomber goutte à goutte une solution alcoolique de potasse sur le produit; si l'alcali est concentré, la masse décrépite.

La solution alcoolique d'azotate d'argent précipite du chlorure après quelques minutes d'ébullition.

Dans l'alcool bouillant, le zinc en poudre donne du chlorure de zinc et du pentachlorophénol, mais il ne réagit pas, même au delà de 110°, sur le produit sec et fondu; si l'on continue à chauffer et qu'on atteigne la température où l'hexachlorophénol se décompose, vers 210°, la réaction est très violente, la masse déflagre et malgré la présence du zinc, du chlore libre se dégage; les produits sont les mêmes que si la réaction avait eu lieu sous l'influence de la chaleur seule.

Le chlorure d'acétyle dissout fort bien l'hexachlorophénol à froid; si, après quelques minutes d'ébullition, on

verse dans l'eau, on obtient un précipité jaunâtre qui, repris, après dessiccation, par le chloroforme, donne de beaux prismes d'hexachlorophénol inaltéré, fusibles à 108°.

Pour faire agir sur le phénol hexachloré le chlorure d'aluminium, j'ai dissous $8^{gr},5$ de matière dans 50^{gr} de benzine cristallisable, et ajouté ensuite $1^{gr},5$ de chlorure d'aluminium. A froid, on n'observe aucune action; en chauffant légèrement, on aperçoit sur les fragments de chlorure d'aluminium quelques points d'attaque; vers 70°, la masse, d'abord jaune, puis verte, devient noire et l'acide chlorhydrique se dégage; on continue à chauffer au bain-marie pendant six heures, en ajoutant de temps en temps du chlorure d'aluminium quand le dégagement se ralentit; puis on verse la masse dans cinq fois son poids d'eau. On obtient un précipité brun rouge qui, lavé à l'eau, abandonne à l'alcool de l'hexachlorophénol inaltéré (7^{gr} sur $8^{gr},5$ de produit mis en expérience). On peut en conclure que le chlorure d'aluminium n'attaque pas sensiblement l'hexachlorophénol en solution benzénique après six heures de contact; le phénol pentachloré se comporte de même.

Le sodium fournit des résultats analogues : après avoir dissous 5^{gr} d'hexachlorophénol dans 50^{gr} de benzine, on ajoute un fragment de sodium qui, à froid, garde son éclat métallique; à chaud, la surface du métal se colore en bleu indigo, mais l'attaque ne va pas plus loin, même après une demi-heure d'ébullition; si, au lieu d'opérer dans la benzine, on emploie les xylènes commerciaux, le sodium noircit à l'ébullition; mais par places il apparaît avec son éclat métallique; on récupère du reste la substance employée [1].

Le composé C^6Cl^6O est donc d'une stabilité assez

---

[1] Les produits de la réaction englobent le sodium et l'empêchent d'agir; par une ébullition plus prolongée, on obtiendrait probablement NaCl et $C^6Cl^5.ONa$.

grande, en présence de quelques réactifs; cependant, il dégage du chlore quand on le chauffe; cette réaction, signalée par Langer, a été étudiée de plus près; je vais exposer les résultats obtenus.

Dans un tube de verre mince chauffé au bain d'huile, on place 11^{gr} d'hexachlorophénol; à 107°-108°, le produit fond en une huile jaune, limpide, dont la couleur se fonce de plus en plus à mesure que la température s'élève. Vers 210°, du chlore se dégage, on maintient la température à 210°-220° pendant sept heures, en entraînant les produits gazeux par l'acide carbonique sec.

Après quelques heures de chauffe, la masse, d'abord liquide, puis visqueuse, se prend en un magma cristallin d'aiguilles jaune rougeâtre qu'on exprime entre des doubles de papier à filtrer; elles cèdent à un mélange bouillant d'alcool et de benzine une première substance cristallisée, fusible à 220° et qui a donné à l'analyse :

Matière	0^{gr},0816
Chlorure d'argent	0^{gr},2447

en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C^6Cl^6.
Cl	74,15	74,73

On a pu recueillir ainsi 0^{gr},50 de chlorure de Julin, soit 5 pour 100 environ.

Le produit principal de la réaction est insoluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone à l'ébullition.

Le toluène bouillant le dissout fort peu; les xylènes l'enlèvent assez bien à chaud et laissent déposer aussitôt par refroidissement de jolies aiguilles nacrées légèrement jaunâtres, fusibles dans un mélange d'azotate de soude et de potasse à 315°-323°.

Ce corps est identique avec le perchlorodioxydiphénylène obtenu par Merz et Weith en décomposant par la chaleur le perchlorophénol $C^6Cl^5.OH$.

I.	Matière	$0^{gr},3878$
	Chlorure d'argent	$0^{gr},9565$
II.	Matière	$0^{gr},2140$
	Chlorure d'argent	$0^{gr},5326$
III.	Matière	$0^{gr},4038$
	Eau	$0^{gr},0087$
	Acide carbonique	$0^{gr},4607$

ce qui donne :

	Trouvé		
	I.	II.	III.
H	»	»	0,23
C	»	»	31,11
Cl	60,99	61,54	»

La théorie exige :

	Calculé pour C^6Cl^4O.
H	0,00
C	31,30
Cl	61,73

La réaction qui donne naissance à ce composé est représentée par l'équation

$$C^6Cl^6O = C^6Cl^4O + Cl^2.$$

La formation du chlorure de Julin est plus difficile à interpréter ; elle devrait s'effectuer suivant l'une ou l'autre des relations suivantes :

$$C^6Cl^6O = C^6Cl^6 + O,$$

ou bien

$$2\,C^6Cl^6O = C^6Cl^4O + C^6Cl^6 + Cl^2O.$$

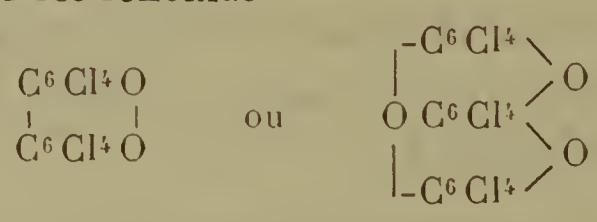
Or, les produits volatils de la réaction entraînés par l'acide carbonique étaient entièrement absorbables par la potasse, ce qui ne permet pas d'admettre un dégagement d'oxygène.

Ni la réaction de Walters (mercure en excès et acide chlorhydrique), ni la poudre d'argent n'ont fait découvrir trace d'acide hypochloreux : peut-être faut-il attribuer cet insuccès à la petite quantité d'acide hypochloreux diluée dans un grand excès de chlore; car le chlorure de Julin représente 5 pour 100 environ de la réaction totale; on obtient 20 pour 100 de chlore et de 40 à 50 pour 100 de perchlorodioxydiphénylène. Le reste est de l'hexachlorophénol volatilisé sans altération.

La formule du produit principal C^6Cl^4O paraît devoir être doublée ou triplée; le mode de formation de ce corps, son point de fusion élevé l'indiquent; mais il est difficile d'en fournir la preuve directe; car, si l'on essaye de prendre sa densité de vapeur dans le mercure bouillant, il se volatilise à peine; dans le soufre, à 440°, il ne se volatilise qu'incomplètement, et la masse noire, restée au fond du tube de V. Meyer, dénote une décomposition profonde; d'autre part, l'insolubilité presque complète à froid de ce composé dans tous les dissolvants ne permet pas d'appliquer la méthode cryoscopique à la détermination de son poids moléculaire; néanmoins, nous admettrons un multiple de la formule

$$C^6Cl^4O,$$

représenté par les schémas



Le perchlorodioxydiphénylène est d'une stabilité remarquable; le mélange de chlorate de potasse et d'acide chlor-

hydrique ne l'attaque pas; cependant, l'acide chromique en solution acétique le détruit, et, à température élevée, les agents chlorurants réagissent.

Le produit, additionné de son poids de pentachlorure d'antimoine, est chauffé à feu nu sur un fourneau à gaz dans un matras d'essayeur en verre vert où circule un courant de chlore; en présence de ce gaz, le perchlorodioxydiphénylène ne s'altère que très difficilement, même à température élevée, vers 500°. Au bout de deux heures, en ayant soin de ramener de temps en temps vers le fond du matras les parties volatilisées, on laisse refroidir, on épuise par l'eau acidulée d'acide chlorhydrique et, après dessiccation, on obtient un produit jaunâtre duquel la benzine sépare un corps cristallisé en écailles jaunes et présentant toutes les propriétés du chloranile.

Matière.....	$0^{gr},2886$
Chlorure d'argent.....	$0^{gr},6730$

en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6Cl^4O^2$.
Cl.....	57,66	57,72

Dans une expérience, j'ai pu séparer, à côté du chloranile, un peu de perchlorobenzine.

En résumé, après avoir fourni, à basse température ou vers 60°, les anisols chlorés, l'action du chlore, aidée des agents chlorurants ($SbCl^3$, $SbCl^5$), fournit avec l'anisol une série de composés dont la formation peut être représentée par les équations suivantes :

Avec le chlore seul :

$$C^6H^5.OCH^3 + 10Cl = C^6Cl^5.OCH^3 + 5HCl.$$

En s'aidant du trichlorure d'antimoine, on saponifie

l'anisol et l'on obtient du phénol pentachloré :

$$C^6H^5.OCH^3 + 16Cl = CCl^4 + 7HCl + C^6Cl^5.OH.$$

Sous l'influence du pentachlorure d'antimoine, tout l'hydrogène disparaît, et l'on obtient un oxychlorure de carbone, C^6Cl^6O, formé suivant l'équation

$$C^6Cl^5.OH + Cl^2 = C^6Cl^6O + HCl.$$

Ce dérivé, chauffé à 210°, dégage du chlore et produit du perchlorodioxydiphénylène

$$\begin{matrix} C^6Cl^6O \\ C^6Cl^6O \end{matrix} = Cl^4 + \begin{matrix} C^6Cl^4O \\ | \qquad | \\ C^6Cl^4O \end{matrix}.$$

Le perchlorodioxydiphénylène produit de la benzine hexachlorée; car, à haute température et en présence du chlore et d'un agent chlorurant, il se dédouble en chloranile et chlorure de Julin :

$$\begin{matrix} C^6Cl^4O \\ | \qquad | \\ C^6Cl^4O \end{matrix} + Cl^2 = C^6Cl^4O^2 + C^6Cl^6.$$

Enfin, certains corps (PCl^5, $SbCl^5$) enlèvent l'oxygène au chloranile et le transforment en perchlorobenzine (¹)

$$C^6Cl^4O^2 + 2SbCl^5 = 2SbOCl^3 + Cl^2 + C^6Cl^6.$$

Cette longue série de réactions est curieuse à plus d'un titre : c'est d'abord la formation, puis la destruction d'un double noyau aromatique, le perchlorodioxydiphénylène. De plus, on savait, par les recherches de Merz et Weith, de Ruoff et d'autres chimistes, que la surchloruration d'un grand nombre de dérivés benzéniques aboutit à un terme commun, la benzine hexachlorée; mais on n'avait pas encore saisi la suite des réactions intermédiaires qui

(¹) Græbe, *Ann. d. Chem. und Ph.*, t. CXLVI, p. 12.

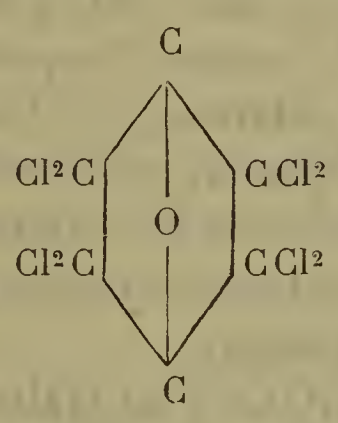
relient ces corps aromatiques au chlorure de Julin. Dans le travail précédent, ces termes ont été séparés, analysés; on les a rattachés les uns aux autres par des relations simples qui éclairent la théorie de cet ordre de réactions. Car la formation du composé C^6Cl^6O n'est pas spéciale à l'anisol; elle n'a lieu qu'après la saponification.

Benedikt et Schmidt [1] ont observé la formation d'un corps isomérique en C^6Cl^6O fusible à 46°, par l'action du chlore sur le pentachlorophénol en présence de l'acide chlorhydrique. Ils ont également signalé la formation d'une substance en C^6Cl^8O dans la chloruration du pentachlorophénol en solution acétique.

L'hexachlorophénol paraît donc être un produit important des réactions chlorurantes dans la série aromatique; peut-être aussi a-t-il un rôle dans la formation des quinones chlorées.

Benedikt et Schmidt, Langer admettent pour la formule de ce composé $C^6Cl^5.OCl$. L'hexachlorophénol ne renferme pas d'hydrogène, comme le prouvent ses réactions et, en particulier, le dégagement de chlore sous l'influence de la chaleur, sa neutralité, son mode de formation, etc.

L'action des alcalis et l'obtention si facile du pentachlorophénol ne permettent pas d'admettre le schéma

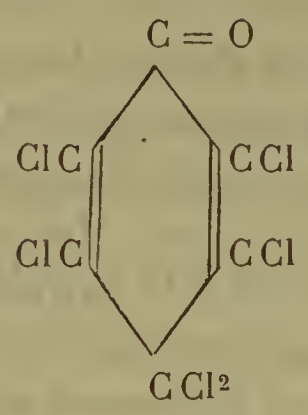


où les atomicités des deux carbones du sommet ne seraient d'ailleurs pas satisfaites.

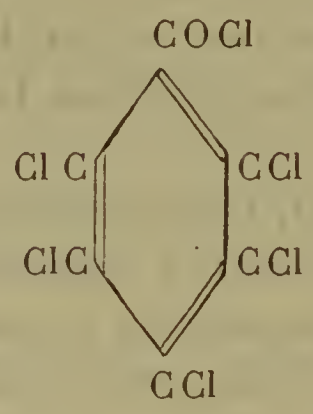
---

[1] *Monatshefte für Chemie*, t. IV, p. 607.

Restent deux hypothèses : l'une qui ferait de l'hexachlorophénol le produit d'addition d'une acétone chlorée :



l'autre un composé analogue aux chlorures et bromures de phénols chlorés et bromés :

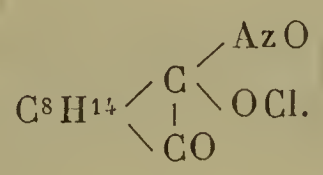


La première hypothèse ne paraît guère admissible : elle explique difficilement la formation du pentachlorophénol sous l'influence des alcalis; de plus, bien que le dérivé C^6Cl^6O ait la couleur, l'aspect et quelques réactions des quinones chlorées (¹), il s'en distingue en ce que les bisulfites n'agissent pas sur lui ; de plus, il est beaucoup moins stable que les chloroquinones; enfin, la formation du perchlorodioxydiphénylène s'interprète moins bien avec ce schéma.

La formule $C^6Cl^5.OCl$, plus vraisemblable, rapproche l'hexachlorophénol du bromure de tribromophénol, au-

(¹) Comme le chloranile, l'hexachlorophénol donne avec l'aniline en solution alcoolique une matière colorante rouge qui teint le coton, la laine et la soie

quel Benedikt (1) attribue la constitution $C^6HBr^3.OBr$, à cause de son insolubilité dans les alcalis à l'ébullition; ce corps est le type d'une classe qui comprend le chlorure et le bromure de trichlorophénol : deux corps en C^6Cl^6O, un dérivé en C^6Cl^8O déjà signalé, deux bromures de tétra et de pentachlorophénol, enfin des résorcines (2) penta et hexachlorées ou bromées, sans compter le pentachlorothymol de Lallemand (3) et le camphre chloroxynitrosé de M. Cazeneuve (4),



Tous ces corps ont un caractère commun : ils sont insolubles dans les alcalis ou s'y dissolvent en se décomposant. L'hexachlorophénol appartient évidemment à cette catégorie : c'est un anhydride mixte de l'acide hypochloreux et du pentachlorophénol, analogue à l'acétate d'iode de M. Schützenberger. Sa transformation par la potasse en phénol pentachloré s'interprète en effet par l'équation suivante :

$$C^6Cl^5.O\dot{C}l + 2KOH = ClOK + C^6Cl^5.OK + H^2O.$$

Quant à la formation du perchlorodioxydiphénylène, elle est comparable à celle de l'hexabromophénoquinone. Si, comme l'a montré Benedikt (5), on chauffe vers 130°

---

(1) Benedikt a publié sur les dérivés chloroxylés et bromoxylés de la benzine plusieurs Mémoires : *Annalen der Chem. und Ph.*, t. CXCIX, p. 128; *Monatshefte für Chemie*, t. I, p. 361, et t. IV, p. 233.

(2) STENHOUSE, *Annalen der Chem. und Ph.*, t. CLXIX, p. 184.

(3) *Jahresbericht*, p. 619; 1856.

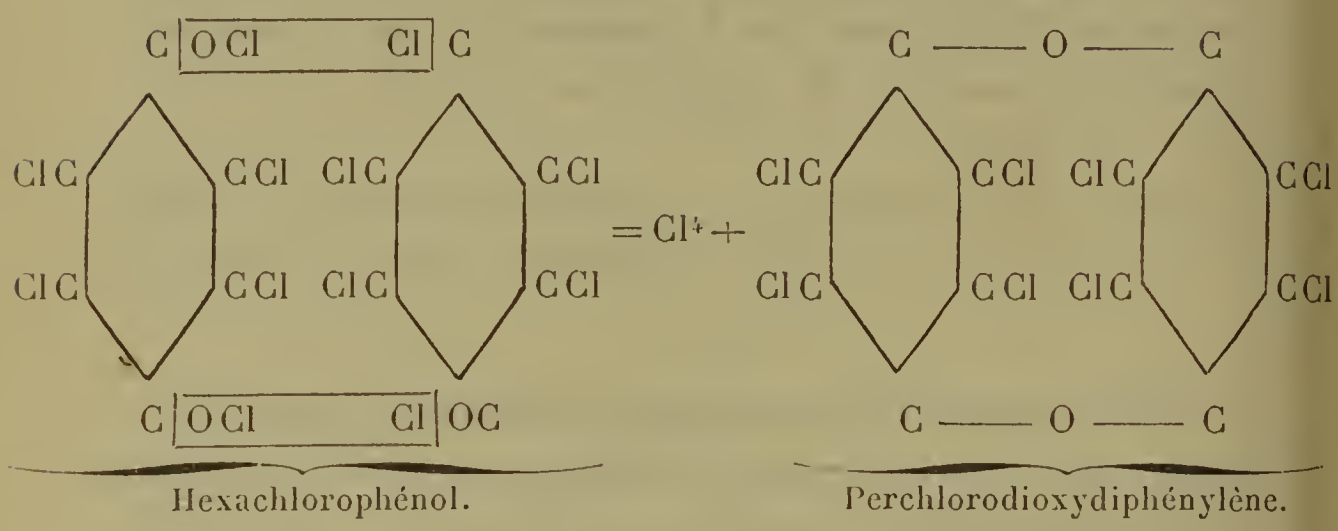
(4) *Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. II, p. 708.

(5) *Annalen der Ch. und Ph.*, t. CXCIX, p. 134.

le bromure de tribromophénol, du brome devient libre et la réaction suivante a lieu :

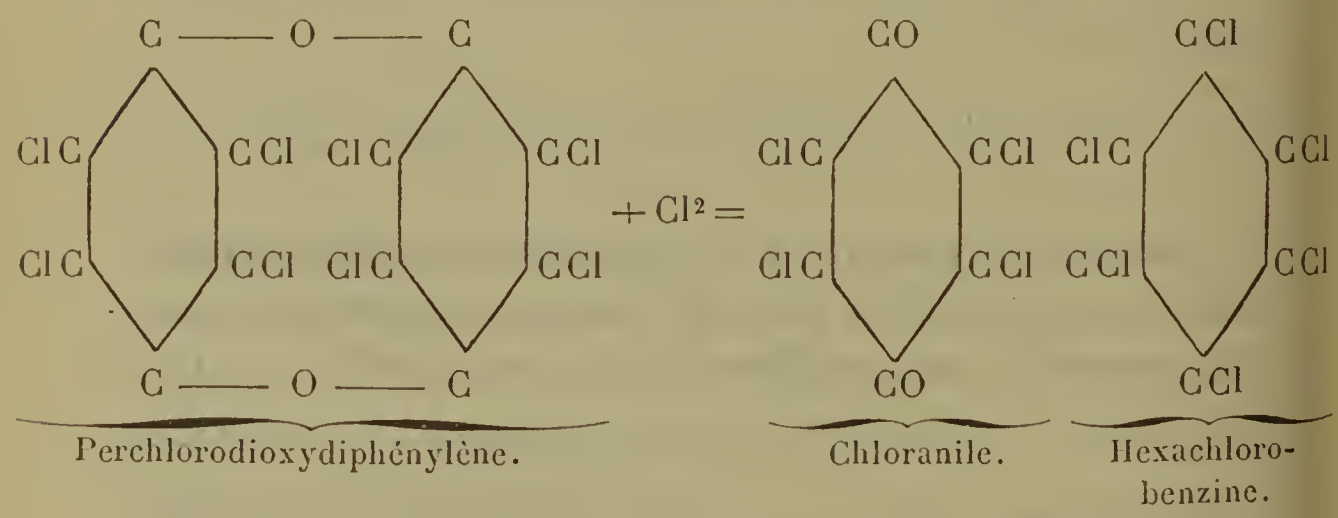
$$\begin{matrix} C^6H^2Br^3.OBr \\ C^6H^2Br^3.OBr \end{matrix} = Br^2 + \begin{matrix} C^6H^2Br^3-O \\ | \qquad\quad | \\ C^6H^2Br^3-O \end{matrix}.$$

De même pour l'hexachlorophénol :



Hexachlorophénol. Perchlorodioxydiphénylène.

Le dédoublement du perchlorodioxydiphénylène en chloranile et chlorure de Julin est alors représenté par l'équation



Perchlorodioxydiphénylène. Chloranile. Hexachlorobenzine.

Ce corps paraît être un intermédiaire entre les phénols et les quinones ; il mérite une étude spéciale et approfondie dont les résultats s'éloigneraient trop du but de ce travail.

CONCLUSIONS.

En résumé :

I. En chlorurant l'anisol à la température ordinaire ou vers 60°, j'ai obtenu, après les anisols monochlorés déjà connus, huit corps nouveaux bien cristallisés :

1° *a*. Le dichloranisol

$$C^6H^3Cl^2.OCH^3\ (OCH^3 : Cl : Cl = 1.2.4),$$

dont j'ai préparé :

b. Le dérivé mononitré $C^6H^2Cl^2(AzO^2).OCH^3$;

c. Le dérivé binitré $C^6HCl^2(AzO^2)^2.OCH^3$.

2° *a*. Le trichloranisol

$$C^6H^2Cl^3.OCH^3\ (OCH^3 : Cl : Cl : Cl = 1.2.4.6),$$

qui a donné :

b. Le dérivé mononitré : $C^6HCl^3(AzO^2).OCH^3$;

c. Le dérivé binitré : $C^6Cl^3(AzO^2)^2.OCH^3$.

3° *a*. Le tétrachloranisol dont la saponification m'a fourni le seul terme encore inconnu dans la série des chlorophénols.

4° *a*. J'ai obtenu le phénol tétrachloré, dont j'ai préparé et étudié :

b. Le sel d'ammoniaque ;

c. Le sel d'argent ;

d. Le sel de cuivre ;

e. Le sel de plomb ;

f. L'éther acétique.

5° J'ai complété l'étude du pentachlorophénol et de son éther méthylique, puis fait un examen d'ensemble des points de fusion et d'ébullition de tous ces dérivés bien cristallisés.

II. 1° Dans une autre série d'expériences, j'ai étudié les produits obtenus par l'action du chlore sur l'anisol :

a. Au soleil.

b. En présence des agents chlorurants tels que le chlorure d'iode qui m'a fourni un moyen très simple de repasser de la série du phénol à celle de la benzine.

c. En présence du trichlorure et du pentachlorure d'antimoine avec un excès de chlore.

2° *a*. L'action du pentachlorure d'antimoine sur l'anisol a déterminé la formation d'un corps, déjà connu, il est vrai, mais dont j'ai complété l'étude par des résultats nouveaux.

b. La décomposition de ce corps par la chaleur a permis de séparer et d'analyser les termes intermédiaires qui, dans ces sortes de phénomènes, relient le corps primitif au produit terminal, et d'établir ainsi une théorie de la surchloruration du phénol.

c. J'ai établi en effet que le chlore se substitue d'abord à tous les hydrogènes du phénol.

d. L'hexachlorophénol ainsi formé est décomposé, vers 210°, en chlore et perchlorodioxydiphénylène.

e. Ce dernier corps se dédouble à son tour et fournit du chloranile que les agents de chloruration énergiques transforment à haute température en benzine perchlorée.

TABLE DES MATIÈRES,

TOME XX (6e SÉRIE).

Pages.

Recherches thermiques sur les camphres nitrés isomériques et sur le camphre cyané; par MM. BERTHELOT et P. PETIT. 5

Sur la chaleur animale et sur les chaleurs de formation et de combustion de l'urée; par MM. BERTHELOT et P. PETIT. 13

Sur les différents états des carbones graphites et sur les dérivés chimiques qui leur correspondent; par MM. BERTHELOT et P. PETIT 20

Chaleur de combustion et de formation des oxydes graphitiques et pyrographitiques; par MM. BERTHELOT et P. PETIT 46

Sur la polarisation elliptique des rayons réfléchis et transmis par les lames métalliques minces; par M. MESLIN 55

Sur la polarisation elliptique des rayons réfléchis et transmis par les lames métalliques minces (deuxième Partie); par M. MESLIN 145

Sur la chaleur animale. Chaleur dégagée par l'action de l'oxygène sur le sang; par M. BERTHELOT 177

Sur la synthèse de quelques composés séléniés dans la série aromatique; par M. C. CHABRIÉ 206

Sur les expériences de Lavoisier relatives à la dilatation du mercure; par M. BERTHELOT 282

Sur un nouveau principe immédiat de l'ergot de seigle, l'ergostérine; par M. C. TANRET 289

Sur les tensions de vapeur des dissolutions; par M. F.-M. RAOULT 297

Essai sur l'étude calorimétrique de l'isomérie des acides; par M. IW. OSSIPOFF 371

Pages.

Sur quelques propriétés de l'aluminium; par M. ALFRED DITTE 404

Sur la décomposition de la vapeur d'eau; par MM. HAUTEFEUILLE et J. MARGOTTET 416

Sur les dérivés métalliques du glycol; par M. R. DE FORCRAND. 433

Sur les combinaisons silicatées de la glucine; par MM. HAUTEFEUILLE et A. PERREY 447

Sur l'analyse de la lumière diffusée par le ciel; par M. A. CROVA 480

Dérivés chlorés de l'anisol et du phénol ordinaire; par M. L. HUGOUNENQ 504

Table des matières du Tome XX (6e série) 575

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME XX (6e SÉRIE).

15795 Paris. — Imprimerie Gauthier-Villars et Fils, quai des Grands-Augustins, 55.